UEBER DIE
ELEKTROLYTISCHE REDUCTION
VON
PHENYLHYDRAZONEN UND OXIMEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 14. MAI 1902

VON

FERDINAND EPHRAIM PFEFFERMANN.

AUS

OSTROWO.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1902.

MEINER

LIEBEN MUTTER

IN

DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. *J. Tafel* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt. Gern erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. **J. Tafel**

an dieser Stelle für die mir bei der Ausführung meiner Untersuchungen gewährte Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Allgemeiner Teil.

In einer Abhandlung aus dem Jahre 1842 über „Organische Basen“ [1]) findet sich folgender Ausspruch von *Justus v. Liebig*: „Wenn wir im Stande wären, den Sauerstoff in dem Aethyl- und Methyloxyd in den Oxyden von zweibasischen Radikalen durch ein Aequivalent Amid zu ersetzen, so würden wir ohne den geringsten Zweifel Verbindungen haben, die sich ganz dem Ammoniak ähnlich verhalten würden“.

Sieben Jahre später gelang es *Würtz* [2]) die erste Darstellungsmethode für diese Verbindungen, welche nachher primäre Amine genannt wurden, aufzufinden. Sie bestand in der Zerlegung von Isocyansäureäthern mit Kalilauge. Die nach der Gleichung

$$O:C:NR + 2KOH = RNH_2 + K_2CO_3$$

entstandenen Basen zeigten durchaus den von *Liebig* für sie vorausgesagten Charakter.

Nachdem mit Hilfe dieser Reaktion einer Reihe von Alkylammoniakverbindungen bekannt geworden war und das Interesse der Chemiker für diese voraussichtlich sehr grosse Körperklasse erregt

[1]) Ann. d. Chem. I. 698.

[2]) Compt. rend. XXIX 169, 186. 203. XXXVIII 223.

hatte, folgte bald eine grosse Anzahl von Synthesen und anderen sie betreffenden Forschungsresultaten, und bis zur Gegenwart ist die einschlägige Litteratur zu einem ausserordentlichen Umfange gediehen. Vor allem hat *A. W. v. Hoffmann* die genannten Körper eingehend bearbeitet und viele ausführliche Berichte über dieselben veröffentlicht. So im Jahre 1849 die bekannte nach ihrem Entdecker genannte Methode[1]), welche auf der Reaktion von Ammoniak mit Alkylhalogenen beruht, und welche in der folgenden Gleichung ihren Ausdruck findet:

$$NH_3 + RCl = NH_2RHCl.$$

Später hat sich gezeigt, dass die Alkylhalogene bei dieser Reaktion auch durch die Alkylester von Mineralsäuren, besonders der Salpetersäure ersetzbar sind[2]). So allgemein anwendbar nun das Hoffmann'sche Verfahren auch ist, so hat es doch den grossen Nachteil, dass dabei neben den primären Aminen, sekundäre und tertiäre entstehen, und dass daher umständliche Trennungsverfahren zur Isolierung der primären Amine notwendig sind. Es bedeutete darum einen grossen Fortschritt, als es einige Jahre später wiederum demselben Forscher gelang, die leicht darstellbaren Amide der um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren durch Behandlung mit Brom und Alkali in die Alkylamine zu überführen[3]). Im Sinne der Gleichungen:

---

[1]) Ann. d. Chem. 74; 117.

[2]) Léa Jb. 1861, 493; 1862, 331. — Erlenmeyer u. Carl H. 1875, 617. Claessen und Lundwall Ber. 13, 1699. Wallach und Schulze Ber. 14, 421.

[3]) Ber. XIV. 2725 XV. 407, 752, 762 XVII 1406 XVIII 2734.

$$RCONH_2 + 2Br = RCONHBr + HBr$$
$$RCONHBr + KOH = RNH_2 + CO_2 + KBr.$$

Von anderen chemischen Vorgängen, welche *Hoffmann* dem gleichen Zweck dienstbar gemacht hat, sei nur noch der erwähnt, welcher durch Atomwanderung von den alkylierten aromatischen Aminen zu den primären Basen führt[1]). Derselbe erfolgt durch Erhitzen der Substanzen unter Druck nach der Gleichung:

$$C_6H_5(CH_3)NJ = C_6H_2(CH_3)_3NH_2HJ.$$

Ferner hat *Gautier*[2]) durch die Verseifung von Isonitrilen mit Mineralsäuren nach der Gleichung

$$RNC + 2H_2O = HCOOH = RNH_2$$

die primären Amine dargestellt.

Schon vor dieser Zeit war *Zinin*[3]) durch Reduction von Nitrobenzol mit Schwefelwasserstoff zum Anilin gelangt und bei seinen Untersuchungen fand er die seither ausserordentlich vielfach angewandte Methode zur Bereitung von aromatischen Aminen aus Nitrokörpern mit Hilfe von Zinn und Salzsäure. Die Anwendung dieses Mittels blieb auf die Benzolreihe beschränkt, bis *Victor Mayer*[4]) seine Brauchbarkeit auch zur Reduktion von Nitroparaffinen darthat.

$$RNO_2 + 6H = RNH_2 + 2H_2O.$$

---

[1]) Ber. V. 704. VII. 526.
[2]) Ann. d. Ch. 146, 122; 149, 159.
[3]) Bullet. scientif. X 18. Ann. 44, 286.
[4]) Ber. 24, 3528, 4243 25, 1714.

Einen weiteren Weg in derselben Richtung fand *Mendius*[1]) in der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die Säurenitrile nach der Gleichung:

$$RCN + 4H = RCH_2NH_2.$$

Bei den Säureamiden erwies sich ihm die gleiche Behandlung als erfolglos, dagegen gelang die Reduction derselben in einigen Fällen viele Jahre später *Guerbet*[2]), *Ladenburg*[3]), *Krafft* und *Moye*[4]) und zwar durch Zugabe von Natrium zur heissen alkoholischen Lösung der Säureamide.

Eine andere der vielfältigsten Anwendung fähige Darstellungsmethode von primären Aminen hat *Gabriel* aufgefunden[5]). Er lässt Halogenalkyle auf Phtalimidkalium einwirken und gelangt so zu Alkylphtalimidverbindungen, welche durch Spaltung mit rauchender Salzsäure die salzsauren Amine liefern. Hierbei wird vermöge Anwendung von zweifach substituiertem Ammoniak statt des Ammoniaks selbst, die bei der Hoffmann'schen Reaction störende Bildung von sekundären und tertiären Aminen ausgeschlossen.

I. $C_6H_4 : C_2O_2 : NK + C_2H_5I = KI +$
$C_6H_4 : C_2O_2NC_2H_5$

II. $C_6H_4 : C_2O_2NC_2H_5 + 2H_2O = C_6H_4(COOH)_2 +$
$C_2H_5NH_2$

Ein gleichfalls ganz allgemein anwendbares, aber auch mit dem Nachteil der Bildung von

---

[1]) Annalen 121, 129.
[2]) Bull. Soc. chin. 21, 778.
[3]) Ber. 18, 2956. 19, 782.
[4]) Ber. 22, 811.
[5]) Ber. XX. 2224 XXIV. 3104.

Aminen der drei verschiedenen Klassen behaftetes Verfahren, beruht auf der Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf die Alkohole beim Erhitzen auf 250—260° [1]).

$$ROH + NH_3 = RNH_2 + H_2O$$
$$2ROH + NH_3 = R_2NH + 2H_2O$$
$$3ROH + NH_3 = R_3N + 3H_2O$$

Dagegen erhält man durch starkes Erhitzen von überschüssigem Alkohol mit organ. Säureamiden nur primäre Amine [2]).

Von neueren Methoden sind noch zu nennen, eine solche von *Vidal* [3]), welche auf der Reaction des Phosphams mit Alkohol begründet ist:

$$PN_2H + 3ROH = RNH_2 + R_2NH + HPO_3$$

und weiter ein Patent der Farbwerke Höchst [4]) betreffend die Darstellung von aliphatischen Aminen durch Reduktion von Aldehydammoniaken mit Zinkstaub und Salzsäure. Endlich hat *Marcel Delépine* [5]) durch Einwirkung von Ammoniak und Alkylhalogen auf Methylenchlorid eine complizierte quaterniäre Ammoniumverbindung erhalten, welche in alkoholischer Lösung durch Säuren so gespalten wird, dass dabei unter anderen Körpern auch die primären Alkylamine gebildet werden.

$$(C_6H_{12}N_4)RCl + 3HCl + 12C_2H_5OH = 6CH_2(OC_2H_5)_2 + 3NH_4Cl + RNH_2HCl.$$

---

[1]) Merz u. Gaciorowski Ber. XVII. 623.
[2]) Banbigny Bullet. 39 521.
[3]) Patentblatt 13, 797 Centralbl. 1892 II. 1014.
[4]) „ 15, 279 „ 1894 I. 1071.
[5]) Compt. Rend. 124, 292.

Von den bisher genannten Verfahren sind zur präparativen Darstellung grösserer Mengen von Aminen im Laboratorium, hauptsächlich die beiden Hoffmann'schen und das Gabriel'sche geeignet und angewendet worden. Diesen reihen sich an praktischer Bedeutung zwei Verfahren an, welche auf der Reduction von Oximen einerseits und von Phenylhydrazonen andererseits beruhen.

Versuche zur Reduction von Oximen waren im Victor Meyer'schen Laboratorium zunächst ohne Erfolg vorgenommen worden. Herr Prof. *Tafel*[1]) hat dann im Jahre 1886 für die Phenylhydrazone ein allgemein brauchbares Reductionsverfahren geschaffen, welches *Goldschmidt*[2]) alsbald zur Darstellung von Aminen aus Oximen erfolgreich anwandte. Seitdem sind übrigens in einzelnen Fällen auch Zinkstaub und Essigsäure, sowie Natrium und Alkohol mit Erfolg als Reductionsmittel bei solchen Prozessen benützt worden. In anderen Fällen wieder versagen solche Mittel. Die beiden Verfahren sind inzwischen vielfach zur Darstellung von Aminen benützt worden, weil die als Ausgangsmaterialien dienenden Aldehyde und Ketone zum grossen Teil leicht zugänglich sind.

Ich habe nun versucht in solchen Fällen den elektr. Strom zu benützen. Die Elektrolyse ist übrigens neuerdings bereits zur Darstellung von Aminen herangezogen worden. Insbesondere zur Darstellung von aromatischen Aminen aus den Nitrokörpern.

---

[1]) Ber. 19, 1924. 22, 1854.
[2]) Ber. 19, 3232.

Ahrend[1]) hat ferner auf diese Weise das Propylcyanid zu Propylamin reduziert, hat dabei aber nnr geringe Ausbeuten erhalten, während er beim Isonitrosoaceton statt des gesuchten Diamins das Dimethylpyrazin ebenfalls in unbefriedigender Ausbeute gewonnen hat. Bei dem basischen Charakter der zu erwartenden Reductionsprodukte schien die Anwendung saurer Lösungsmittel gegenüber den alkalischen von vornherein vorteilhafter, aber andererseits war die Durchführung der beabsichtigten Reaction bei der Säurempfindlichkeit der betreffenden Präparate keineswegs sicher. Indess habe ich in allen Fällen die von Herrn Prof. *Tafel* ausgearbeitete Methode zur elektrolytischen Reduction schwer reduzierbarer Substanz in schwefelsaurer Lösung[2]) zur Anwendung bringen können.

Meine Untersuchungen erstreckten sich zunächst auf die Phenylhydrazone von Acetaldehyd, Aceton und Benzaldehyd, sowie auf die Oxime von Aceton, Benzaldehyd und Campher. Alle diese Substanzen lassen sich in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden durch den elektrischen Strom reduzieren, allerdings mit verschiedener Leichtigkeit. Die Reduktion verläuft nach den Gleichungen:

I. $RR':C=N—NHC_6H_5 + 4H =$
$RR'CHNH_2 + C_6H_5NH_2$

II. $RR':CNOH + 4H = RR'CHNH_2 + H_2O.$

zu den entsprechenden Aminen. Ferner sehen wir den Grad der Einwirkung des elektrischen Stromes

---

[1]) Z. f. Elektrochem. 2. 30.

[2]) Ber. 33, 2209.

gleichen Schritt halten mit der Säureempfindlichkeit der betreffenden Substanzen. Das Benzaldoxim z. B. welches sehr wenig säurebeständig ist, ist sehr leicht reduzierbar, und andererseits wird das gegen Säurewirkung sehr widerstandsfähige Campheroxim nur recht schwer reduziert. Daher kann man auch bei den unbeständigsten der genannten Körper die Reduction mit zufriedenstellenden Resultaten durchführen, wenn man der Thatsache Rechnung trägt, dass die Temperatur einen weit grösseren Einfluss ausübt auf die Säurewirkung, als auf die beabsichtigte Reaction. Der grössere Widerstand aber, welchen einige Oxime ihrer elektrolytischen Reduction entgegensetzen, ist darum kein Hindernis für die Anwendung des Verfahrens, weil man wegen der zugleich auftretenden Säurebeständigkeit die Elektrolyse beliebig andauern lassen kann. Einige schwerlösliche und darum für den genannten Zweck unbrauchbare Phenylhydrazone ausgenommen hat sich die erwähnte und von mir benützte Methode zur Gewinnung von primären Aminen als allgemein anwendbar erwiesen.

War hiernach bei den Monoximen der Reactionsverlauf ein ziemlich glatter und regelmässiger, so zeigten hingegen die untersuchten Dioxime, nämlich das Glyoxim, Methylglyoxim und Acetylacetondioxim bei der Elektrolyse ein wesentlich anderes Verhalten. Hier konnte zunächst aus dem Glyoxim das Aethylendiamin und aus seinem Homologen das Propylendiamin erwartet werden, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C{-}H{:}N{-}OH \\ | \\ C{-}H{:}N{-}OH \end{array} + 8H = \begin{array}{l} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{array} + 2H_2O$$

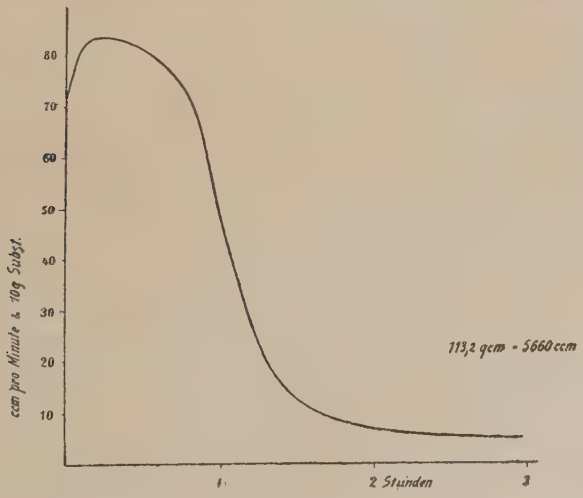
Der Reductionsversuch im geschlossenen Apparat zeigte aber beim Glyoxim nur die Hälfte des theoretischen Wasserstoffverbrauches und in der That war auch kein Athylendiamin als Endprodukt nachweisbar. Dagegen war in reichlicher Menge ein Sulfat von der Zusammensetzung

$$C_2H_8N_2O_2,H_2SO_4$$

im Kathodenraum abgeschieden. Seine Bildung war also entsprechend seinem Wasserstoffverbrauch nach der Gleichung erfolgt

$$C_2H_4N_2O_2 + 4H = C_2H_8N_2O_2.$$

Seine Schwerlöslichkeit hatte die Reaction in der Hauptsache auf halbem Wege festgehalten. Wie die folgende Kurve zeigt, geht allerdings die Reaction noch weiter aber mit nur sehr geringer Energie. Das nachher zu schildernde Verhalten



des primären Produktes macht es wahrscheinlich, dass dabei nur ein allmählich aus ihm gebildetes Spaltungsprodukt, das Glyoxal, reduziert wird. Aethylendiamin tritt bei dieser Reaction überhaupt nicht auf. Es scheint darum wahrscheinlich, dass die Reduktion des Glyoxims durch folgende Gleichungen darzustellen ist:

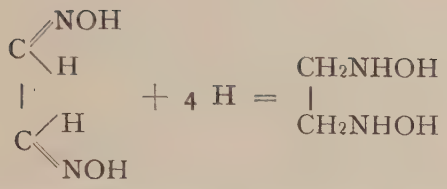
I. $C_2H_4N_2O_2 + 4H = C_2H_8N_2O_2$

II. $C_2H_8N_2O_2 = COH—COH + 2NH_3$

III. $COH—COH + 4\,H = CH_2OH—CH_2OH$

Das Sulfat des nach I entstandenen Körpers ist der erwähnte im Kathodenraum vorgefundene Niederschlag. Nach seiner Zusammensetzung muss er als ein Aethylendihydroxylamin angesehen werden, welches je nachdem der Stickstoff mit Hilfe von Sauerstoff oder direkt an Kohlenstoff gebunden ist, als α und β-Verbindung unterschieden wird. Die bisher bekannten Alkylhydroxylamine lassen sich am einfachsten durch ihr Verhalten gegen Fehling'sche Lösung unterscheiden. Die β-Verbindung $R-NHOH$ reduziert dieselbe, die α-Verbindung $RO—NH_2$ dagegen nicht. Obwohl nun mein Produkt Fehling'sche Lösung nur schwach reduziert und schon beim Lösen in Wasser in Glyoxal und Ammoniak zerlegt wird, so halte ich es dennoch für β-Aethylendihydroxylamin, denn die Entstehung eines so eminent labilen Körpers, wie es dieses Sulfat ist, erscheint nur dann erklärlich, wenn er als das nächstliegende Produkt der betreffenden Reaction aufgefasst werden kann.

Ich formuliere also seine Entstehung folgendermassen:



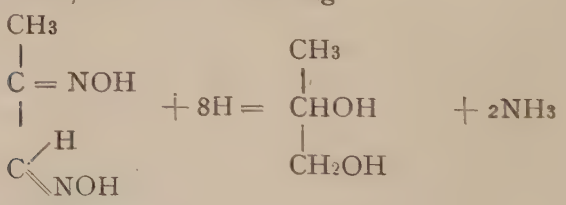
Luxmoore[1]) hat beim Kochen von Hydroxylamin und Aethylenbromid ein Produkt erhalten, welches er für α-Aethylendihydroxylamin hält, weil es beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure Ammoniak abspaltet. Um diesen Körper kennen zu lernen, habe ich ihn nach der vom Verfasser angegebenen und im praktischen Teil kurz beschriebenen Methode dargestellt. Indessen war das erhaltene Produkt offenbar nicht einheitlicher Natur. *Luxmoore* giebt an, dass sein Präparat auch nach der Reinigung, obwohl α-Verbindung, Fehling'sche Lösung reduziere und er begründet diese Reaction mit einer wahrscheinlich darin vorhandenen Spur von Hydroxylamin.

Ich habe nun das erhaltene Präparat mit Fehling'scher Lösung titriert und auf diese Weise einen Gehalt von 38,8 % Hydroxylamin darin konstatiert, eine Zahl die wohl kaum noch erlaubt von einer Verunreinigung zu reden. Der Körper zeigte keine von den Reactionen, welche das Reductionsprodukt von Glyoxim lieferte, und da er mich nur vergleichsweise interessierte, so habe ich auf seine weitere Untersuchung verzichtet. Leider ist die Litteratur der Dihydroxylaminverbindungen in Folge der Schwerzugänglichkeit dieser Körper so dürftig,

[1]) Journ. Soc. 68, 1018.

dass sie wenig Anhaltspunkte zur Bestimmung der Constitution des fraglichen Stoffes bietet, während dahingehende experimentelle Versuche am Mangel eines ihn nicht spaltenden Lösungsmittels scheitern. Aber die für die Substanz aufgestellte Formel scheint auch schon durch die erwähnten aus ihrer Entstehung hergeleiteten Gründe genügend gestützt. Ihr so leicht erfolgender Zerfall in Glyoxal und Ammoniak muss allerdings weiter ohne Erklärung gelassen werden, aber er findet doch eine gewisse Analogie in einer Beobachtung von *Kjellin*[1]) welcher beim Erhitzen von β-Methyl- und β-Aethylhydroxylamin mit Salzsäure im Rohr auf 200° Ammoniak-Abspaltung beobachtet hat, und annimmt dass dabei Aldehyde entstanden seien, er konnte jedoch deren Gegenwart nicht nachweisen.

Ein dem eben beschriebenen analoges Verhalten zeigt das dem Glyoxim homologe Methylglyoxim bei der Elektrolyse. Hier ist zwar keine Abscheidung erfolgt, aber die reichliche Bildung von Ammoniak, ohne dass daneben Propylendiamin nachweisbar war, fordert hier die gleiche Deutung des Reductionsverlaufes. Wenn nun gleichwohl der Wasserstoffverbrauch hier der zur Bildung des Diamins erforderliche ist, so erklärt sich das aus der Thatsache, dass die Gleichung



[1]) Ber. 16, 2380—82.

dieselbe Wasserstoffmenge fordert.

Wie die Dinge lagen, konnte natürlich die bei den Glyoxinen gemachte Wahrnehmung sich auch bei anderen Dioximen wiederholen, für ihre entsprechenden Hydroxylaminderivate als Zwischenstufe war kaum eine grössere Beständigkeit zu erwarten. Ich untersuchte daher das Acetylacetondioxim in dieser Hinsicht, und wenn auch der Erfolg nicht der nämliche war, wie bei den eben besprochenen Körpern, so fand der Verlauf doch auch nur zum geringeren Teil im Sinne der Gleichung:

$$CH_3—C(:NOH)—CH_2—C(:NOH).CH_3 + 8H$$
$$= CH_3—CH(NH_2)—CH_2—CH(NH_2)—CH_3 + 2H_2O$$

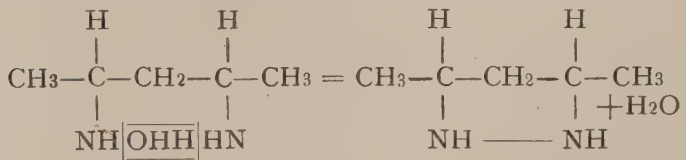
statt.

Das Hauptprodukt der Reduction war dagegen unter den bisher gewählten Bedingungen ein 3.5-Dimethylpyrazolidin. Will man den Umstand erklären, dass die Reaktion hier zu zwei verschiedenen Endprodukten führt, so kann man annehmen, dass sie über ein Zwischenprodukt von der Formel

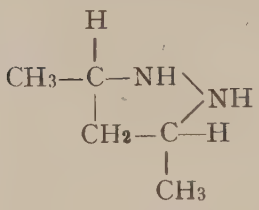
$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \quad | \\ 2)\ CH—NHOH \\ \quad | \\ \quad CH_2 \\ \quad | \\ 4)\ CHNH_2 \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{array}$$

ihren Weg nimmt, für welches infolge der Asymmatrie der Kohlenstoffatome 2 und 4, 4 optische Isomere möglich sind. Aus jedem derselben können

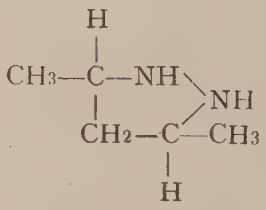
durch Anhydritbildung Dimethylpyrazolidine entstehen nach der Gleichung



von denen aber je zwei identisch sind, so dass also zwei isomere Dimethylpyrazolidine zu erwarten wären, welche als Cis und Transdimethylpyrazolidin zu unterscheiden wären.



Cis-Formel



Trans Formel.

Thatsächlich hatte bei einer Operation das Produkt die Eigenschaften zweier Isomeren. Bei einer mit grösseren Mengen ausgeführten aber, habe ich ein einheitliches Dimethylpyrazolidin gewonnen, dessen geometrische Formel unentschieden bleiben muss.

Das Acetylacetondioxim ist bereits von *Harries* und *Haga*[1]) reduziert worden. Dabei haben die genannten Forscher bei Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Dioximlösung das von ihnen als α oder labiles Diaminopentan bezeichnete Produkt erhalten, während bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure stabiles oder β-Dia-

[1]) Ber. XXXII 1191.

minopentan entstanden war. Das letztere habe ich auch bei der Elektrolyse neben Dimethylpyrazolidin und in kleinerer Menge als dieses gewonnen.

Der Vollständigkeit wegen habe ich die Reduktion mit Natrium und Alkohol, sowie mit Natriumamalgam und Essigsäure wiederholt, habe dabei aber die Bildung von Dimethylpyazolidin in beiden Fällen nicht beobachten können. Ist schon die Bildung dieses Körpers an sich bemerkenswert, so gewinnt die einfache Darstellungsweise desselben noch dadurch an Interesse, dass er das erste aliphatische Derivat des vorläufig noch hypothetischen Pyrazolidins ist. In Anbetracht der geringen Zahl von vorhandenen Vertretern dieser Körperklasse sei es mir erlaubt, ihrer an dieser Stelle kurz Erwähnung zu thun. *Michaelis* und *Lampe*[1]) haben das Phenylpyrazolidin aus Natriumphenylhydrazin und Trimethylenbromid erhalten. Eine Reaktion, welche nach der Gleichung verläuft:

$$C_3H_6B_2 + 2\,C_6H_5Na\,NNH_2 =$$

$$\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ | \qquad\quad \diagdown \\ CH_2—NH \quad \diagup \end{matrix} NC_6H_5 + C_6H_5NHNH_2 + 2\,Na\,Br$$

Sie haben ferner aus diesem Körper eine Anzahl von Abkömmlingen dargestellt, so das 2-Methyl-1-Phenylpyrazolidin, das Acethylphenylpyrazodilin und das Benzylphenylpyrazolidin. *Knorr* und *Laubmann*[2]) sind durch Reduktion von Triphenylpyrazoljodmethylat mit Natrium in alkoholischer Lösung zu 1 Methyl 2. 3. 5. Phenylpyrazolidin gelangt, und

[1]) Ann. d. Ch. 274, 316.
[2]) Ber. XXI, 1207.

schliesslich hat *Gerhardt*[1]) das Phenyloxypyrazolidin dargestellt.

Abgesehen von ihrer Zugehörigkeit zur aromatischen Reihe sind die bisher bekannten Pyrazolidine von meinem Reductionsprodukt noch dadurch verschieden, dass bei ihnen der Imidwasserstoff ganz oder teilweise durch Radikale ersetzt ist. Wie zn erwarten, sind sich z. B. Phenyl- und Dimethylpyrazolidin in ihren Eigenschaften ziemlich ähnlich. Physikalisch unterscheiden sich beide Flüssigkeiten abgesehen von ihren weit auseinanderliegenden Siede- und Erstarrungspunkten (Dimethylpyrazolidin Sdep. 143°, Phenylpyrazolidin Sdep. 260°) durch ihre Löslichkeit in Wasser. Das Dimethylpyrazolidin löst sich darin sehr leicht auf und giebt es erst mit Baryumoxyd wieder vollständig ab, während der aromatische Körper darin unlöslich ist. In ihren chemischen Eigenschaften zeigt sich zunächst ein Unterschied im Verhalten gegen Oxydationsmittel. Das Phenylderivat ist schon gegenüber dem Luftsauerstoff sehr empfindlich, während das aliphatische sich dagegen als relativ beständig erweist. So kann z. B. das Sulfat desselben tagelang an der Luft liegen bleiben, ohne sich sichtlich zu verändern und selbst nach längerer Einwirkung von reinem Sauerstoff auf die wässrige Lösung zeigt dieselbe noch die Reaktionen des Pyrazolidins. So wird ferner auch das Phenylpyrazolidin in ätherischer Lösung energisch von Quecksilberoxyd angegriffen, während das ebenfalls in Aether lösliche Dimethylderivat

[1]) Ber. XXIV. 352.

darauf nur schwach reagiert. Wenn aber einmal ein Oxydationsmittel darauf einwirkt, so erfolgt in allen beobachteten Fällen eine Zertrümmerung des Moleküls, wahrscheinlich unter Ringspaltung.

Einen weiteren Unterschied finden wir ferner im Verhalten gegen Kaliumbichromat. Die Pyrazolidine der Benzolreihe geben damit in salzsaurer Lösung eine schöne Rotfärbung, welche ich bei meinem Produkt nicht konstatieren konnte. Wohl aber tritt mit Eisenchlorid eine prachtvoll rubinrote Farbe auf, welche *Gerhardt* (l. c.) auch für das Phenyloxypyrazolidin angiebt. Die Fähigkeit der Pyrazolidine alkalische Kupferlösung zu reduzieren, ist auch beim Dimethylpyrazolidin, welches überhaupt als äusserst kräftiges Reduktionsmittel wirkt, stark ausgeprägt. Sie scheint verbunden mit dem Vorhandensein von mindestens einem Imidwasserstoff in der Formel, fehlt dagegen überall wo beide Imidogruppen substituiert sind. Wir finden sie demnach noch beim Phenylpyrazolidin, dagegen nicht mehr bei der Dibenzoylverbindung des 3.5 Dimethylpyrazolidins, beim Acethylphenylpyrazolidin, Benzylphenylpyrazolidin u. s. w.

Experimenteller Teil.

Wie bereits im allgemeinen Teil erwähnt, hat zur Ausführung der nachstehend beschriebenen Versuche das „Verfahren zur elektrolytischen Reduktion schwer reducierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung Anwendung gefunden, wie es T. in den Ber. d. d. chem. Ges.[1]) kurz beschrieben hat.

Ich gebe im folgenden eine kurze Schilderung der von mir verwendeten Apparate, bei welchen einige inzwischen von Herrn Professor *Tafel* eingeführte Verbesserungen benützt wurden.

Zu den Versuchen im geschlossenen Apparat, welche jeder Reduktion im grösseren Massstab vorausgingen, um den Reduktionsverlauf messend zu verfolgen, und die günstigsten Bedingungen zu ermitteln, dienten als Anoden Bleibecher von 5 cm Durchmesser und 9 cm Höhe, welche an ihrem oberen Rande mit einem Ansatzstreifen für die Stromzuführung versehen waren. Statt dieser Anode wurden früher hohlcylindrisch geformte Bleiplatten,

[1]) Ber. XXXIII. 2209—2224.

welche in ein Glasgefäss eingestellt waren, benützt. Der Vorteil dieser Verbesserung liegt darin, dass durch Einstellen des Bechers in das Kühlmittel eine wesentlich bessere Kühlung erfolgen kann, als bei Anwendung des die Wärme schlecht leitenden Glases. Der Boden dieses Bleibechers war mit einer Glasplatte bedeckt und darauf stand eine Porzellanzelle von 70 mm Höhe, 30 mm lichter Weite und 2 1/2 mm Wandstärke. Diese diente als Kathodenraum, und wurde durch geeignete Vorrichtungen, wie paraffinierte Korkstücke oder Glashaken in ringsum gleichmässigem Abstande von der Anodenwand gehalten. Die Zelle wurde durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen geschlossen, durch dessen mittelste Oeffnung die Kathode gesteckt wurde. Diese bestand aus einem massiven Bleicylinder von 5 cm Höhe und 16 mm Dicke, an welchem sich konaxial ein 80 mm langer und 6 mm dicker Stiel befand. Vor dem Gebrauch wurde diese Elektrode mit Seesand abgerieben und dann „präpariert". D. h. sie wurde 20' lang in 20 % Schwefelsäure mit 0,5 Ampère elektrolytisch oxydiert, hierauf durch einen kräftigen Wasserstrahl möglichst von Säure befreit und sofort in kochendes Wasser eingestellt. Wenn die ursprünglich dunkelbraune Farbe in lehmgelb übergegangen war, wurde sie herausgenommen, mit siedendem Alkohol übergossen und durch einen Luftstrom rasch getrocknet. In diesem Zustande wurde sie in den Kathodenraum eingeführt, die zweite Oeffnung mit einem oben kugelförmig erweiterten Gasableitungsrohr versehen und dieses durch einen Gummischlauch mit der von

T. beschriebenen pneumatischen Wanne [1]) verbunden. Sodann wurde der Anodenraum mit verdünnter Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt bis zum Zellrande gefüllt, der Apparat in Eis-Kochsalzmischung oder ein durch laufendes Wasser kühlbares Bad gestellt, und die einen zweiten ganz analog zusammengesetzten, aber nur mit 50 % Schwefelsäure gefüllten Apparat einschliessende Stromleitung zum Einschalten fertig gemacht. Nachdem sodann die Lösung der zu reduzierenden Substanz in verdünnter Schwefelsäure womöglich bei gewöhnlicher Temperatur durch blosses Schütteln mit dem Lösungsmittel hergestellt und in den Kathodenraum eingefüllt war, wurde die dritte Oeffnung des Stopfens mit einem kleinkugeligen Thermometer verschlossen und unverzüglich der Strom eingeschaltet. Der nicht verbrauchte Wasserstoff wurde in der mit Wasser gefüllten pneumatischen Wanne in einer Bürette aufgefangen und durch Vergleich mit der gleichzeitig aufgefangenen Kathodengasmenge des als Voltameter dienenden zweiten Apparates die Werte gefunden, welche nach Umrechnung auf 1 Minute Sammelzeit und 10 g Substanz sowie normale Bedingungen die Kurven lieferten. Als Stromquelle benützte ich in diesen Fällen meist eine 12zellige Accumulatorenbatterie, welche bei einer Klemmenspannung von 12 Volt bei Einschaltung des nötigen Widerstandes im äusseren Stromkreise einen recht konstanten Strom von der hier in Betracht kommenden Stärke lieferte. Zu den Versuchen in grösserem

---

[1]) Abbildung f. Ber. XXXIII 2319.

Massstabe wurden Bleibecher von 2 verschiedenen Grössen als Kathoden benützt, auf die ich hinfort unter den Bezeichnungen A, bedeutend **98 mm** Weite mit 75 mm weiter Zelle und B, gleich **72 mm** Weite mit 48 mm weiter Zelle verweise; diese waren so bemessen, dass wie auch bei geschlossenem Apparat 10 qcm Kathodenfläche auf 1 L. Lösung kamen. Sie wurden vor dem Gebrauch in ganz ähnlicher Weise, wie ich das für die kleinen Elektroden beschrieben habe, präpariert, nur wurde hier zum Zwecke der Oxydation der mit 20 % Säure gefüllte Becher als Anode und die darin durch eine Klammer in gewissem Abstand über dem Boden festgehaltene cylinderförmige Elektrode als Kathode benützt, und ausserdem natürlich die entsprechend grössere Stromstärke angewandt.

Zur Ausführung eines Versuches im Grossen wurde das Bleigefäss innen mit einer runden Glasplatte versehen, auf welche eine als Diaphragma dienende Porzellanzelle zu stehen kam, von solchen Dimensionen, dass der Raum zwischen Kathode und Zelle der darin befindlichen Substanzlösung die Elektrodenfläche in der für sie bestimmten Grösse darbot.

Als Anode diente ein unten geschlossener Hohlcylinder, ebenfalls von Blei, an dessen oberem Ende sich ausser einem Ansatzstück für die Stromzuführung drei radial verlaufende, flügelartige Vorsprünge befanden, mit deren Hilfe die Elektrode auf dem Rande der Zelle ruhte und in derselben in einiger Entfernung über dem Boden gehalten wurde. Sie wurde mit einem zweifach durchbohrten Gummi,

stopfen verschlossen, durch dessen eine Oeffnung ein ziemlich weitlumiges gebogenes Glasrohr bis fast auf den Boden führte, während die andere ein gleichfalls gebogenes, aber schon unter dem Stopfen endigendes Rohr enthielt. Durch das erstere wurde eisgekühlte Salzlösung aus einem höher stehenden Bottig zugeführt und durch das letztere floss die Lösung wieder ihrem Ursprungsort zu, von wo aus sie nach Abkühlung durch die dort vorhandene Kältemischung und mittelst eines geeigneten Pumpwerkes bewegt, ihren Kreislauf von neuem begann. Der bereits erwähnte Kathodenbecher setzte sich nach oben in einen etwa 1 cm hohen und den Gefässdurchmesser um ca. 2 cm an Weite übertreffenden Rand fort, mit Hilfe dessen er in ein besonders construiertes eisernes Ringstativ topfartig eingesetzt werden konnte. In solcher Lage konnte ihm bequem das Gefäss mit Kältemischung soweit genähert werden, dass der ganze Apparat bis dicht unter den Rand ausgiebig gekühlt wurde, und es konnte ferner mit einiger Vorsicht ohne die Gefahr durch überspritzendes unreines Salz die Reaktion zu stören, die Kältemischung jederzeit erneuert werden. Denn dazu brauchte das Kühlgefäss nur heruntergelassen, frisch gefüllt und wiederum heraufgeschoben zu werden, was in sehr kurzer Zeit erledigt werden konnte. Als Elektrolyt diente meistens für Anode und Kathode dieselbe Säure. In beiden Räumen wurde durch Ersatz der elektrolysierten Anodenflüssigkeit mit Wasser das Niveau gleich hoch gehalten. Ständiges Rühren wurde bei der Reduktion nur da angewandt, wo dies wegen der Consistenz

der Kathodenflüssigkeit angebracht erschien, also z. B. beim Benzyliden-Phenylhydrazon. In solchen Fällen benützte ich einen die Zelle umschliessenden ringförmigen Rührer von Glas, welcher durch einen kleinen Gasmotor gleichmässig auf und nieder bewegt wurde. Den Strom für diese Versuche habe ich in allen Fällen direkt von der Dynamomaschine entnommen.

Die Versuchsdauer wurde nach der zuvor durch einen Versuch im geschlossenen Apparat eruierten Kurve bemessen.

Die Kathodenflüssigkeit wurde nun sofort in ein luftdicht verschliessbares Gefäss gegossen. Sodann wurde der Becher und die Aussenseite der Zelle nachgespült und je nach der Concentration der angewandten Säure die Reduktionsflüssigkeit mit destilliertem Wasser verdünnt, welches vorher durch die entleerte Zelle hindurchgesaugt worden war. Alles weitere ist in jedem einzelnen Falle ausführlich besprochen.

I. Phenylhydrazone.

Reduktion von Aethylidenphenylhydrazon.

Das zur Reduktion benützte Präparat stellte ich in der Weise dar, dass ich aus Paraldehyd und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Aldehyddämpfe in eine gekühlte ätherische Lösung von frisch destilliertem Phenylhydrazin einleitete und den abgeschiedenen Niederschlag aus Alkohol umkrystallisierte.

Eine Lösung von Aethylidenphenylhydrazon in 50 % Schwefelsäure von der Concentration 100 g

im Liter lässt sich schon durch Schütteln in der Kälte herstellen, eine wesentlich concentriertere Lösung zu nehmen geht, wenigstens ohne kräftiges Rühren während der Reduktionsoperation nicht an, weil sich dann während der Reduktion Anilinsulfat abscheidet.

Versuch im geschlossenen Apparat. Temp. $0—4^0$ Anfangs-Strom-Ausbeute 69,4 %. Präparierte Bleikathode. Anfangskonzentration 100 g 50 % Schwefelsäure, Stromkonzentration 120 Ampère; Kathode 10 qdm pro L. Versuchsdauer 2 1/2 Stun, den. Wasserstoffverbrauch von 10 g Subst. 3000 ccm während sich für die Reaktion

$$C_6H_5—N_2H = CHCH_3 + 4H = C_6H_5—NH_2 + NH_2—CH_2—CH_3$$

3367 ccm berechnen.

Versuch im offenen Apparat A. Zwei Portionen von je 25 g Hydrazon wurden, ohne dass zwischen dem ersten und zweiten Versuch das Präparieren der Kathode erneuert wurde, unter den obengenannten Versuchsbedingungen reduziert. Die Kathode wurde dabei mit Kältemischung, die Anode mit $—5^0$ kalter fliessender Salzlösung gekühlt. Die Temperatur war meistens $5—6^0$ stieg aber auch zeitweise auf 12^0. Gegen Ende der Reaktion trat starkes Schäumen ein, deshalb wurde der verhältnismässig grosse Apparat benützt. Die grünlich gefärbten, aber klaren Reduktionsflüssigkeiten wurden vereinigt mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, und unter Kühlung mit Natronlauge bis zur sehr schwach alkalischen Reaktion versetzt,

wobei Anilin frei wurde. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich der grösste Teil des Natriumsulfats abgeschieden, wurde abfiltriert und mit kleinen Mengen Wasser sorgfältig gewaschen. Eine Probe des Niederschlags gab dann beim Erwärmen mit Natronlauge keine flüchtige Base mehr ab. Hierauf befreite ich durch Ausäthern das Filtrat von reichlich abgeschiedenem Anilin, säuerte deutlich an und vertrieb den Aether durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Nun wurde der die Flüssigkeit enthaltende Rundkolben mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossen, durch die eine Oeffnung ein Tropftrichter mit conc. Natronlauge gesteckt und die andere mittelst eines langen gut wirkenden Liebig'schen Kühlers mit zwei gekühlten Vorlagen verbunden, an welche sich noch eine mit 10,0 ccm 21,84 % Salzsäure beschickte Vollhart'sche Vorlage schloss. Der Kolben wurde dann bis zum lebhaften Sieden über freier Flamme erhitzt und nun tropfenweise die Lauge zufliessen gelassen. Es wurden ca. 300,0 ccm Destillat aufgefangen und dieses sodann mit Salzsäure titriert. Der Verbrauch von 9,56 g Chlorwasserstoff liess auf die Anwesenheit von 11,76 g Aethylamin schliessen, welchen andererseits 21,37 g Aethylaminchlorhydrat entsprechen mussten.

Nach dem Verdampfen der neutralen Flüssigkeit auf dem Wasserbade blieben 20,5 g salzsaures Salz zurück. Zum Zwecke der Trennung des Amins von etwa gebildetem Salmiak wurde der Rückstand mit 110 ccm absolutem Alkohol unter gelindem Erwärmen extrahiert und nach dem Erkalten vom ausgeschie-

denen resp. ungelöst gebliebenen Chlorammonium abfiltriert. Das letztere wog nach dem Trocknen 2,35 g. Die auf dem Wasserbade eingedampfte alkoholische Lösung hinterliess 17,8 g Aethylaminchlorhydrat, welches zu einer eisblumenartigen Masse erstarrte. Die Ausbeute an $C_2H_5NH_2HCl$ betrug demnach 58,5 % der Theorie.

Eine Cl-Bestimmung in dem erhaltenen Präparat ergab folgende Zahlen:

0,3743 g Substanz = 0,6644 g AgCl
Cl gefunden 43,88 % berechnet 43,55 % f. C_2H_8NCl.

Reduktion von Acetonphenylhydrazon.

Das Hydrazon löst sich in 40 % Schwefelsäure in einer zur Durchführung der Reduktion genügenden Menge auf. Die Verwendung des Präparates könnte auch in der Concentration 200 g pro L. erfolgen, wenn dem nicht auch hier die stattfindende Abscheidung von Anilinsulfat entgegenstehen würde.

Versuche im geschlossenen Apparat. 1. Präparierte Bleikathode. Anfangskonzentration 100 g im L. 40 %iger Schwefelsäure. Stromkonzentration 110 Amp. pro L., Kathode 5 qdm pro L., Temperatur —2 bis + 2°. Maximale Stromausbeute 53,5 %. Dieselbe fällt jedoch ziemlich rasch auf etwa 25 % und von da ab langsam weiter. Versuchsdauer etwa 4 Stunden. Wasserstoffverbrauch 2550,0 ccm pro 10,0 g, während die Gleichung

$$C_6H_5—N_2H = C = (CH_3)_2 + 4H = C_6H_5NH_2 + NH_2CH(CH_3)_2$$

3047 ccm verlangt.

2. Bedingungen wie bei 1, aber die Anfangskonzentration 200, Stromkonzentration 180 Amp., Kathode 10 qdm pro L., Temperatur Anfangs 0--8°, später aber wegen der Abscheidung von Anilinsulfat und dadurch verhinderte Circulierung der Kathodenflüssigkeit bis 30°, trotzdem der Apparat in Kältemischung stand. Stromausbeute anfangs 46,5 %. Die Kurve war sehr unregelmässig. Versuchsdauer 5 ½ Stunden. Wasserstoffverbrauch pro 10,0 g 2700 ccm. Der Inhalt des Kathodenraumes zeigte sich nach der Reaktion fast ganz krystallinisch erstarrt.

3. Bedingungen von 2. aber unter Anwendung von 50 % Schwefelsäure. Temperatur —2° bis + 12°, Anfängliche Stromausbeute 52,5 %. Dauer 5 ½ Stunden. Inhalt des Kathodenraumes eine weisse breiige Krystallmasse.

4. Anfangskonzentration 100 g 40 % Schwefelsäure, Stromkonzentration 120 Amp. Kathode 10 qdm pro L. Temperatur —2 bis + 2°. Anfängliche Stromausbeute 53,5 %. Versuchsdauer nach 3 Stunden und 30 Minuten noch 5,0 % Stromausbeute. Wasserstoffverbrauch 2550,0 ccm, berechnet 3047,0 ccm. Curve fällt bald ab.

5. Anfangskonzentration 100 g 50 % Schwefelsäure, Stromkonzentration 120 Amp. Kathode 10 qdm pro L. Temperatur —2 bis + 8°. Anfängliche Stromausbeute 61,2 %. Versuchsdauer 2 Stunden 50 Minuten. Wasserstoffverbrauch 3025 ccm. Auch hier fällt die Stromausbeute zuerst rasch auf etwa 22 %, hält sich etwa 1 Stunde lang auf dieser Höhe und sinkt dann langsam weiter.

Versuch im grösseren Massstab. Apparat A. 35 g Acetonphenylhydrazon, die vorher im Vakuum destilliert waren, löste ich in der Kälte mit 50 % Schwefelsäure zu 350,0 ccm und reduzierte sie unter den Bedingungen des Versuches 5. mit 42 Amp. in derselben Weise wie beim Aethylidenphenylhydrazon beschrieben. Die Temperatur wurde durch Kältemischung und Kühlung der Anode mit -5^0 kalter fliessender Salzlösung auf $15-20^0$ erhalten. Die Elektrolyse wurde 3 Stunden lang ausgeführt, ohne dass sich ein lästiges Schäumen bemerkbar machte. Die erhaltene Reaktionsflüssigkeit verdünnte ich mit Wasser, übersättigte sie mit Alkali und schickte nach Verbindung des Kolbens mit einem gut wirkenden Kühler, vor welchen eine mit Eis gekühlte Vorlage gelegt war, solange einen kräftigen Wasserdampfstrom hindurch, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagierte. Nach Hinzufügung von Schwefelsäure, bis zur sehr schwach alkalischen Reaktion auf Curcuma schüttelte ich dann die aminhaltige Lösung zur Entfernung des reichlich abgeschiedenen Anilins mit Aether aus, und brachte sie nach schwachem Ansäuern zur Trockne. Die hinterbliebene Salzmasse wurde hierauf in einem passenden Destillationskolben mit möglichst wenig Wasser aufgenommen, und dann nachdem sie unter sehr sorgfältiger Kühlung allmählich mit 65 g gepulvertem Aetzkali versetzt worden war, destilliert. Das Destillat wurde schliesslich über Baryumoxyd getrocknet und siedete dann vollständig zwischen 32 und 34^0, war also wohl als reines Isopropylamin anzusehen. Die erhaltene Ausbeute betrug 9,0 g

entsprechend 65 % der theoretisch berechneten Menge.

Reduction von Benzyliden-Phenylhydrazon.

Das Benzyliden-Phenylhydrazon lässt sich in reiner verdünnter Schwefelsäure nicht wohl reduzieren, weil es darin zu schwer löslich ist. Dagegen löst es sich in einem Gemenge von verdünnter Schwefelsäure und Essigsäure gut auf und diese Lösung ist auch zur Elektrolyse brauchbar. Ich verwendete zur Reduktion ein Gemenge von 50.0 g Schwefelsäure, 25 g Eisessig und 25 g Wasser, welches bei anhaltendem Schütteln schon in der Kälte genügende Mengen der Substanz auflöst.

Versuch im geschlossenen Apparat. Präparierte Bleikathode: Anfangskonzentration 100 g im L. Stromkonzentration 120 Amp., Kathode 10 qdm pro L., Temp. -2° bis -12°; Anfängliche Stromausbeute 46.1 %, Kurve anfangs steil, später langsam abfallend, geht auch innerhalb 3 Stunden nicht auf 0 % herab. Die Stromausbeute beträgt am Ende dieser Zeit noch 4.0 bis 4.5 %. Wasserstoffverbrauch bis dahin 1825 ccm. Berechnet für die Gleichung

$$C_6H_5—N_2H = CH—C_6H_5 + 4H = C_6H_5NH_2 + C_6H_5—CH_2—NH_2$$

2278 ccm.

Versuch im grösserem Massstab. Apparat A. Das Verfahren war das nämliche, wie das beim Aethylidenphenylhydrazon beschriebene. Die Versuchsbedingungen wie beim geschlossenen Apparat.

25,0 g Benzylidenphenylhydrazon wurden in dem erwähnten Säuregemisch zu 250,0 ccm gelöst und die schön kirschrot gefärbte Lösung mit 30 Amp. etwa 3 1/4 Stunden lang elektrolysiert. Die Temperatur war dabei im Durchschnitt 20°. Die Kühlung bewirkte ich auch hier durch Kältegemisch an der Kathode und durch gekühlte Salzlösung an der Anode. Während der Reaktion wurde die Kathodenflüssigkeit mittels eines ringförmigen Glasrührers gerührt. Nach etwa 3/4 Stunden begann die Lösung stark zu schäumen, also etwa zu dem Zeitpunkt, bei welchem nach der Kurve der Wasserstoffverbrauch wesentlich kleiner geworden ist, und am Schluss der Reduktion zeigte sie eine gelbe Farbe. Beim Verdünnen mit etwa der gleichen Wassermenge entstand eine Trübung unter Abscheidung eines missfarbigen Niederschlages, welcher nach dem Absaugen und Trocknen 0,5 g wog.

Die Flüssigkeit wurde nun mit conc. Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion auf Curcuma versetzt, und nach mehrstündigem Stehen vom abgeschiedenen Natriumsulfat und Acetat scharf abgesaugt. Das Salz wurde zuerst mit Wasser, sodann nach dem Durchfeuchten mit Alkohol, mit Aether nachgewaschen, bis es vollkommen weiss war, und sich alles Anilin als dunkle Schicht über der wässrigen Lösung angesammelt hatte. Durch wiederholtes Ausäthern wurde dann die ölige Schicht entfernt und zur weiteren Untersuchung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Die farblose Lösung des Benzylaminsulfates machte ich sodann mit der 6 fachen berechneten Menge nämlich 25,0 g Aetzkali stark

alkalisch und destilllerte sie nach Vorlegung eines langen Kühlers und eines sich daran schliessenden gekühlten Gefässes, bis keine alkalische Reaktion mehr wahrnehmbar war. Das Destillat war milchig getrübt und erforderte zur Neutralisation 2,67 g Chlorwasserstoff wonach 10,49 g Benzylaminchlorhydrat zu erwarten waren. Nach dem Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade hinterblieben 10,6 g einer gefärbten Salzmasse. Um nun aus dieser die freie Base zu isolieren, wurde das salzsaure Salz in Dreiviertel seines Gewichtes an heissem Wasser gelöst und die klare Lösung noch warm mit 15,0 ccm Kalilauge 1 + 1 zersetzt, wobei sich unter starker Ammoniakentwicklung das Benzylamin als dunkle Schicht oben abschied. Diese wurde abgehoben und die Reste mit Aether sorgfältig gesammelt. Sodann wurde die Flüssigkeit mit festem Aetzkali versetzt, wobei zunächst noch eine Kalilösung entstand und ein Teil des Aethers über Kali auf dem Wasserbade vertrieben. Hierauf goss ich vom Kali in das Destillationsgefäss ab und destillierte. Nachdem der Aether vertrieben war, stieg das Thermometer rasch auf 175°, dann auf 179—181°, erst bei den letzten Tropfen fing die Temperatur an sich zu erhöhen. Das von 173—181° übergegangene Produkt bestand aus Benzylamin und wog 5,5 g. Da die Theorie für 25,0 g Benzylidenphenylhydrazon 13,64 g Benzylamin verlangt, so beträgt die erhaltene Ausbeute 40,2 % der Theorie.

Nun wurde aus der vorhin erwähnten getrockneten Anilinschicht der Aether vertrieben und der Rückstand im Vacuum destilliert. Dabei resultierte

zunächst 6,9 g einer unter normalem Druck bei 182° siedenden Flüssigkeit, die sich als Anilin erwies. Ferner 3,5 g einer unter 20 mm Druck bei 180—230° übergehenden braungelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten teilweise krystallisierte.

Im Rückstand blieb eine harzige Masse, die bei 20 mm Druck erst oberhalb 280° zu sieden begann und darum nicht näher untersucht werden konnte.

Die Fraction von 180—230° wurde mit ziemlich viel warmer verdünnter Salzsäure versetzt, wobei unter Salzbildung ein Teil der Flüssigkeit sich löste, ein Teil als Hydrochlorat sich krystallinisch abschied. Beim Ausschütteln des Gemisches mit Aether ging der nicht salzbildende Teil, der sich aus dem unveränderten Destillat schon beim Erkalten krystallinisch abgeschieden hatte, in Lösung und wurde nach dem Verdampfen des Aethers und Umkrystallisieren aus Ligroin als rein weisse Substanz erhalten. Diese zeigte die Eigentümlichkeit, sich am Lichte zu röten, was auch das Benzylidenphenylhydrazon thut, ihr Smp. lag bei 150°. In conc. Schwefelsäure löste sie sich mit gelber Farbe und diese Lösung wurde auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung blaugrün. Mit 80 % Schwefelsäure färbte sich der Körper erst gelb, dann rotgelb beim Kochen damit destillierte reichlich Benzaldehyd, er ist also fraglos als unverändertes Benzylidenphenylhydrazon anzusehen.

Aus dem im wässrigen Teil befindlichen, salzsauren Salz wurde durch Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt, mit Aether extrahiert mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether vertrieben. Die

zurückgebliebene bräunliche Flüssigkeit erstarrte mit Salzsäure sofort krystallinisch, das so erhaltene salzsaure Salz zeigte nach dem Waschen mit alkoholischer Salzsäure (worin es sich als schwerlöslich erwies) und Aether rein weisse Farbe. Sein Schmelzpunkt war nicht scharf, sondern lag zwischen 198—206°. Es löste sich in kaltem Wasser fast gar nicht auf, war in Salzsäure schwer löslich, verlor beim Erwärmen mit Wasser offenbar Salzsäure und schmolz dabei zusammen. Beim Abkühlen schied es sich dann nicht mehr aus, dagegen erzeugte konz. Salzsäure sofort wieder einen krystallinischen Niederschlag. Ferner zeigte sich das Salz ziemlich leicht löslich in Alkohol und wurde durch Aether daraus wieder krystallinisch gefällt. Zum Umkrystallisieren löste ich es in möglichst wenig Alkohol und leitete unter Kühlung gasförmige Salzsäure ein. Beim Einstellen dieser Lösung in Kältemischung schied sich das Salz in schönen weissen Prismen ab, die ich durch Waschen mit alkoholischer Salzsäure und Aether auf der Saugplatte in sehr reinem Zustand erhielt. Ihr Schmelzpunkt lag bei 198°. Aus dem reinen Salz wurde nun durch Versetzung mit Kalilauge, Ausäthern, Trocknen mit Kaliumcarbont und nachfolgende Destillation die Base in reinem Zustand erhalten. Sie siedete unter 37,0 mm Druck bei 201—203°. Beim Erkalten erstarrte sie zu einer gelblichen Masse von langen prismatischen Krystallen, deren Schmelzpunkt ich bei 37° fand, während der Erstarrungspunkt am eingesenkten Thermometer 20—30° betrug. Fehling'sche Lösung wurde davon auch beim Kochen nicht reduziert. Die Base erwies

sich als leicht löslich in Ligroin und Aceton, schmolz beim Erwärmen mit Wasser und löste sich darin nur sehr schwer. Sie war ferner leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure und wurde durch Ammoniak aus dieser Lösung zunächst ölig gefällt; beim Reiben erstarrte sie wieder krystallinisch. Die schwefelsaure Lösung gab mit Natriumnitrit sofort einen weissen Niederschlag, von welchem schon sehr geringe Mengen deutlich die Liebermann'sche Nitrosoreaktion gaben. Eine N-bestimmung gab folgendes Resultat:

0,296 g Substanz gaben 20,1 ccm N bei 24° und 753,0 mm.

Gef. 7,54 % N für $C_6H_5CH_2NHC_6H_5$ Ber. 7,65 %.

Demnach lag Benzylanilin vor.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers wird allerdings in der Litteratur zu 32° angegeben, er ist aber auch schon von anderen Beobachtern ebenso wie von mir zu 37° gefunden worden.[1])

Was die Art der Entstehung dieser Base bei der Reduktion von Benzylidenphenylhydrazon betrifft, so sind von vornherein zwei Deutungen möglich, wovon eine durch die Gleichung:

$$C_6H_5CH = N-NHC_6H_5 + 4H = C_6H_5CH_2-NHC_6H_5 + NH_3$$

ausgedrückt wird, während die zweite wohl weniger wahrscheinliche in der Möglichkeit der Abspaltung von Benzaldehyd aus dem Hydrazon durch Einwirkung der Schwefelsäure, sowie Einwirkung desselben auf das durch Reduktion eines andern Teils

[1]) Goldschmidt. Dissertation von 1901 S. 29, Würzburg.

des Hydrazons entstandene Anilin und Reduktion des gebildeten Benzylidenanilins zu Benzylanilin zu finden ist:

$$C_6H_5COH + NH_2 - C_6H_5 = C_6H_5CH = N - C_6H_5 + H_2O$$

$$C_6H_5CH = NC_6H_5 + H_2 = C_6H_5CH_2 - NH - C_6H_5.$$

Erwähnt sei noch, dass ich das Benzylanilin bei mehreren ausgeführten Reduktionen stets in annähernd der gleichen Menge von ca. 3,0 g angetroffen habe.

Bei zwei weiteren ganz analog inscenierten Versuchen schied sich aus der Reductionsflüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser der Eingangs erwähnte Niederschlag in weit reichlicherer Menge aus und zwar bis zu 11 g bei 25,0 g Ausgangsprodukt. Derselbe bestand offenbar aus einem Gemisch von verschiedenen Hydrazonen, aber es liess sich daraus kein einheitlicher Körper abscheiden.

Es scheint in diesen Fällen infolge einer Verunreinigung der Kathode die Reduction nur sehr unvollkommen und langsam verlaufen zu sein.

II. Oxime.

Reduction von Acetoxim.

Acetoxim löst sich in 50 % Schwefelsäure leicht auf, so dass es auch in der Concentration 200 g pro 1 verarbeitet werden kann.

Versuche im geschlossenen Apparat: 1. Präparierte Bleikathode Anfangskoncentration 100 g im l 50 % Schwefelsäure; Kathode 10 qdm pro 1; Temperatur $0-6^0$. Anfängliche Stromausbeute 92 %; Versuchsdauer 3 1/4 Stunden; Kurve regelmässig Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz 6100 ccm, berechnet für die Gleichung

$(CH_3)_2C = NOH + {}_4H = (CH_3)_2CHNH_2 + H_2O$

6177 ccm.

2. Wie 1, aber Anfangskoncentration 200 g pro 1; Stromkoncentration 150; Temperatur $0-12^0$. Antängliche Stromausbeute 95,6 %, dieselbe hält sich lange hoch und fällt dann rasch ab. Der Befund ist also der denkbar günstigste. Wasserstoffverbrauch 6125,0 ccm pro 10 g Substanz. Versuchsdauer 3 Stunden und zwanzig Minuten.

Versuch im grösseren Massstab. Apparat A. 70 g Acetoxim wurden mit 50 %iger Schwefelsäure zu 350,0 ccm gelöst und so wie beim Aethylidenphenylhydrazon beschrieben mit 56 Amp. 3 1/4 Stunden lang reduciert. Die Temperatur war dabei im Maximum 20^0. Die Reductionsflüssigkeit war farblos, sie wurde auf 600 ccm mit Wasser verdünnt, welches zuvor zum Anssaugen der bei der Reduction benützten Zelle verwendet worden war, mit 220 g Calciumcarbonat versetzt, nach Beendigung der Reaktion vom Gyps abgesaugt, und die noch sauer reagierende Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand, welcher 98,0 g wog war fast farblos, krystallinisch und zerfliesslich. Die concentrierte wässrige Lösung dieses Salzes wurde in einen passenden Tropftrichter gegeben, ganz allmählich auf ein Gemisch von 300,0 g gepulverten Aetzkalis und etwas Wasser auftropfen gelassen und das abdestillierende Isopropylamin durch ein langes Kühlrohr in zwei vollständig in Kältemischung gestellte Vorlagen geleitet und condensiert. Es wurden auf diese Weise 37,5 g eines farblosen Liquidiums erhalten, welches

nach dem Trocknen über Baryumoxyd zwischen 31 und 33° siedete, während in der Litteratur als Siedepunkt für Isopropylamin 31,5° angegeben ist. Die erhaltene Ausbeute betrug sonach 66,3 % der theoretisch berechneten Menge.

Reduction von Benzaldoxim.

Das Benzaldoxim löst sich schon in 40 % Schwefelsäure in der Concentration 100,0 g pro l auf, aber diese Lösung ist nur sehr wenig beständig und spaltet schon beim Stehen bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit Benzaldehyd ab, so dass eine ganz glatte Reduction zu Benzylamin nicht wohl zu erwarten ist. Da aber gerade die electrolyt. Reduction des Benzaldoxims besonders glatt erfolgt, so wurden bei zweckmässigem Arbeiten doch sehr befriedigende Ausbeuten an Benzylamin erhalten. Wie die nachstehenden Versuche beweisen, ist die Reinheit des Benzaldoxims Grundbedingung für einen guten Verlauf der Reduction.

Versuche im geschlossenen Apparat: Präparierte Bleikathode; Anfangskoncentration 100,0 g pro l 40 % Schwefelsäure; Stromkoncentration 120,0 Amp. Kathode 10 qdm pro l; Temperatur 3—12°. Anfängliche Stromausbeute 47,5 %, dieselbe fällt sehr rasch auf etwa die Hälfte und geht dann ganz langsam weiter herab, so dass sie nach 4 Stunden noch 3 % beträgt. Es ist das wohl so zu erklären, dass etwas abgespaltenes Benzaldehyd langsam zu Benzylalkahol reduciert wird. Der Wasserstoffverbrauch betrug 1700 ccm; berechnet für die Gleichung:

$C_6H_5-CH=NOH + {}_4H = C_6H_5-CH_2-NH_2 + H_2O$

3692 ccm.

Die Reductionsflüssigkeit war gelblich gefärbt und roch nach Benzaldehyd, beim Verdünnen mit Wasser trübte sie sich, doch fand keine ölige Abscheidung des Benzaldehyd's statt.

2. Wie bei 1, aber Anfangskoncentration 200; 50% Schwefelsäure, Temperatur $5-10^0$. Anfängliche Stromausbeute 96%. Im Uebrigen waren die Erscheinungen ähnliche wie beim vorigen Versuch. Der Wasserstoffverbrauch pro 10 g betrug hier 2187 ccm statt 3692; die hier gewählten Bedingungen sind also wohl als günstiger zu betrachten. Die Reductionsflüssigkeit war gelblich gefärbt, roch ebenfalls deutlich nach Benzaldehyd und trübte sich beim Verdünnen etwas. Sie wurde mit Alkali übersättigt und über freier Flamme destilliert. Das alkalische Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert, und zur Trockne gebracht. Der Rückstand von 4 g Ausgangsmaterial betrug 2,5 g. Er wurde zur Reinigung mit 30,0 g Alkohol erwärmt, wobei fast alles in Lösung ging. Beim Verdampfen des Alkohols blieb ein Salz zurück welches alle Eigenschaften des Benzylaminchlorhydrats zeigte.

3. Zu einem dritten Versuch im geschlossenen Apparat wurde das bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbare Benzaldoxim durch Vacuumdestillation gereinigt, was bei den früheren Versuchen nicht geschehen war. Bedingungen wie unter 2, aber Concentration 100 g pro 1 50% Schwefelsäure. Temperatur $0-6^0$. Anfängliche Stromausbeute 96,3%, dieselbe nimmt auch hier

anfangs rasch und später sehr langsam ab. Nach 3 ¼ Stunden noch 5,7 %. Der Wasserstoffverbrauch bis dahin beträgt 3250 ccm.

Versuch im offenen Apparat A. 25 g durch Vacuumdestillation gereinigte Substanz mit 50%iger Schwefelsäure zu 250,0 ccm gelöst, reducierte ich, wie beim Aethylidenphenylhydrazon beschrieben mit 30 Amp. bei 10—12°. Auch die Kühlung war die gleiche wie früher. Die schwach grüngelb gefärbte klare Flüssigkeit zeigte nur sehr schwachen Bittermandelölgeruch, und wurde, nachdem sie mit Wasser verdünnt und mit concentrierter Natronlauge stark alkalisch gemacht war, mit Wasserdampf destilliert. Das milchig getrübte Destillat erforderte zur Neutralisation 5,0 g Salzsäure, welcher 23,2 g Benzylaminchlorhydrat entsprechen. Nach dem Abdampfen erhielt ich 22,8 g trocknes salzsaures Salz, und daraus durch Zersetzen mit koncentrierter Kalilauge, Aufnehmen mit Aether Trocknen mit Kali und Destillation 15,3 g unter 7,50 mm Druck bei 181° siedendes reines Benzylamin, entsprechend 69,0% der aus 25 g Benzaldoxim therotetisch zu erwartenden Menge. Das daraus dargestellte salzsaure Salz zeigte bei einer Chlorbestimmung folgendes Resultat: 0,4212 g Substanz gaben 0,4238 g Ag Cl = 0,105 g Cl. Cl gefunden 24,92% berechnet 24,69% Cl für die Formel $C_7H_{10}NCl$.

Ein Versuch das Benzaldoxim durch amalgamierte Bleielektrode zu Benzylhydroxylamin zu reducieren misslang, indem dabei die Reduction mit nur 20% maximaler Stromausbeute verlief, trotzdem aber

reichliche Mengen Benzylamin neben viel Benzaldehyd gebildet wurde.

Reduction von Campheroxim.

Das Campheroxim ist in 30 % Schwefelsäure in der Concentration 100 g pro l löslich. Eine concentriertere Säure zu verwenden ist nicht vorteilhaft, weil die Stromausbeute dann geringer ist. Ausserdem ist noch zu bemerken, dass ein aus käuflichem Campher und Hydroxylaminchlorhydrat hergestelltes Oxim sich erst nach Reinigung durch Vacuumdestillation mit Erfolg reducieren liess. Da Schmelz- und Siedepunkt das Campheroxims nur wenig auseinander liegen, so muss die Destillation in einem Fractionskolben mit angeschmolzener Vorlage, der überall gleichmässig erwärmt werden kann, erfolgen.

Versuche im geschlossenen Apparat: 1. Präparierte Bleikathode, Anfangskoncentration 100, 50 % Schwefelsäure. Stromkoncentration 120 Amp., Kathode 10 qdm pro l. Temperatur 20—27°. Anfängliche Stromausbeute 8 %, nach 1 Stunde 5 %, nach 3 1/4 Stunden noch 3,8 %.

2. Präparierte Bleikathode; Anfangskoncentration 100 g pro l., 30 % Schwefelsäure, Stromkoncentration 120 Amp., Kathode 10 qdm pro l. Temperatur 12—26°. Stromausbeute anfangs 8 %, steigt aber bis 22 %; Versuchsdauer 3 Stunden und 10 Minuten. Wasserstoffverbrauch pro 10 g 2100 ccm, während die Gleichung

$$C_{10}H_{17}NO + 4H = C_{10}H_{19}N + H_2O$$

2670 ccm vorlangt.

Die klare farblose Reductionsflüssigkeit von 2 g Oxim wurde mit Kali neutralisiert, und eine ge-

ringe ölige Trübung mit Aether extrahiert. Sodann wurde mit Alkali übersättigt, ausgeäthert, die Lösung mit Kali getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers 1,3 g farblose krystallinische Base erhalten. Diese Ausbeute entspricht 72 % der Theorie. Die Base siedete bis zum letzten Tropfen zwischen 203 und 204° bei 735 mm Barometerstand. (Faden ganz im Dampf.) *Leukart* und *Bach*[1]) geben für Benzylamin 199—200° an, die Barometerangabe fehlt. Der Schmelzpunkt der Base lag bei 159—161°, während *Leukart* und *Bach* dafür 158—160° angeben.

0,2231 g Substanz: 18,6 ccm N (bei 23°, 748 mm) berechnet für $C_{10}H_{19}N$, N 9,15 % gefunden 9,19 %

Reduction von Glyoxim.

Eine Lösung von Glyoxim in 50 % Schwefelsäure lässt bei längerem Stehen in Kältemischung (Eis und Kochsalz) einen Teil der Substanz krystallinisch ausfallen, dagegen thun das Lösungen in 60 % Schwefelsäure nicht. Die Reductionsversuche wurden sowohl mit 50 %, wie mit 60 % Schwefelsäure ausgeführt. Da es aber wegen der oben erwähnten Löslichkeit der Substanz möglich war, dass dieselbe sich mit dem ausfallenden Reductionsprodukt zugleich abschied, so reducierte ich später nur in 60 % Schwefelsäure.

Versuche im geschlossenen Apparat. 1. Präparierte Bleikathode. Anfangskoncentration 100 g pro l, 50 % Schwefelsäure; Stromkoncentration 120 Amp. Kathode 10 qdm pro l. Tem-

[1]) Ber. 20, 105.

peratur — 4 bis + 2°. Anfängliche Stromausbeute 92 %. Die Kurve fällt nach einiger Zeit steil ab und hält sich dann lange annähernd auf gleicher Höhe; nach 3 1/2 Stunden beträgt die Stromausbeute noch 10 %. Der Wasserstoffverbrauch zu dieser Zeit war pro 10 g 5000 ccm, während die Gleichung

$$\begin{array}{l} CH = NOH \\ | \\ CH = NOH \end{array} + 8H = \begin{array}{l} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{array} + 2H_2O$$

10154 ccm verlangt.

2. Bedingungen von 1, aber 60 % Schwefelsäure. Temperatur — 4 bis + 14°. Anfängliche Stromausbeute 100 %. Nach 3 Stunden noch 6 %. Auch hier zeigt die Kurve einen steilen Abfall, aber derselbe beginnt später als bei 1, und zwar bei 1, nach etwa 10 Minuten, bei 2 nach 40 Minuten. Der Wasserstoffverbrauch betrug 5660 ccm [1]).

3. Genau wie Versuch 2 durchgeführt. Temperatur — 4° bis + 14°. Anfängliche Stromausbeute 100 %; die Kurve fällt ebenfalls nach etwa 40 Minuten steil ab, nach 2 1/2 Stunden sind noch 5,4 % Stromausbeute vorhanden.
Wasserstoffverbrauch 6500 ccm.

In allen drei Fällen war am Schlusse der Reduction in der Zelle eine weisse krystallinische Masse abgeschieden. Dieselbe wurde von der gelblichen Reductionsflüssigkeit abgesaugt und wog nach dem Waschen mit wenig Eiswasser, Alkohol und Aether zwischen Papier getrocknet bei Versuch 2 1,1 g.

[1]) Zu diesem Versuch gehört die beigefügte Curve.

2. Das Filtrat davon verharzte und verschmierte beim Versuch daraus weitere Mengen des krystallinischen Körpers abzuscheiden.

Versuch im offenen Apparat. 11,0 g Glyoxim mit 60 % Schwefelsäure zu 110 ccm gelöst, wurden im Apparat B unter Kühlung der Kathode mit Kältemischung, der hohlen Bleianode mit fliessendem Eiswasser, mit 13,2 Amp. 3 Stunden lang reduciert, wobei die Temperatur zwischen 6 und 8° blieb. Die im Kathodenraum angesammelte krystallinische Abscheidung saugte ich von der darüber stehenden Flüssigkeit ab, wusch sie mit Eiswasser, sodann mit Alkohol und Aether und trocknete sie im Vacuum. Ihr Gewicht betrug 6.5 g. Sie enthielt nur sehr wenig Asche; 0,6662 g hinterliessen beim Glühen 0,0018 g.

0,1560 g Substanz 0,0716 g CO_2 u. 0,0792 g H_2O.
0,186 „ „ 25,1 ccm N (28°; 748 mm)
0,0959 „ „ 12,7 ccm N (20°; 738,5 mm)
$C_2H_8N_2O_2,H_2SO_4$ Ber. C 12,63 H 5,26 N 14,73
Gef. „ 12,51 „ 5,64 „ 14,57 14,72.
0,279 g Substanz = 0,3406 g $BaSO_4$
$C_2H_8N_2O_2,H_2SO_4$ Ber. H_2SO_4 51,57 Gef. 51,30 %.

Die sandige Krystallmasse war in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht dagegen in heissem. Dabei trat aber Zersetzung ein. Die wässrige Lösung gab mit Chlorbaryum einen starken weissen Niederschlag von Baryumsulfat und charakterisierte sich so als Sulfat.

Die Substanz wird von Alkohol auch in der Hitze nicht aufgenommen löst sich leicht in ver-

dünnter Natronlauge unter NH_3 Entwicklung, sowie in Ammoniak.

Aus der ammoniakalischen Lösung wird sie durch Essigsäure nicht mehr gefällt. Die konzentrierte Lösung der Substanz in heissem Wasser wird durch Alkoholzusatz getrübt und scheidet einen teilweise krystallisierenden Syrup ab.

Wird vor dem Alkoholzusatz die wässrige Lösung eine Zeit lang gekocht, wobei sie sich etwas gelblich färbt, so erstarrt die entstandene Fällung rasch krystallinisch. Diese Fällung sowohl, wie die ursprünglich vorhandene Verbindung haben die Fähigkeit ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen kräftig zu reduzieren und zwar unter Bildung eines glänzenden Spiegels. Fehling'sche Lösung wird von der Substanz beim Erwärmen reduziert, aber nur in schwachem Masse.

Beim Uebergiessen mit Natriumnitritlösung löste sich die Substanz unter Selbsterwärmung und Gasentwicklung zu einer gelblichen Flüssigkeit auf. Erwärmen der Flüssigkeit hatte wesentliche Verstärkung der Gasentwicklung zur Folge.

Zur Untersuchung der durch Alkohol in der wässrigen Lösung bewirkten Abscheidung wurde 1,0 g Substanz mit 4,0 ccm Wasser mehrere Minuten lang gekocht, wobei sie ganz in Lösung ging und sich dabei lichtbraun färbte, abfiltriert und die abgekühlte Lösung mit absol. Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit fiel ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher in dem Masse wie ich Alkohol zusetzte stärker wurde. Derselbe wurde schliesslich abfil-

triert, und wog nach dem Trocknen 0,5 g. Da er etwas gefärbt war, so nahm ich ihn mit wenig Wasser auf, entfärbte die Lösung mit Tierkohle und fällte die Substanz wiederum mit Alkohol aus wodurch ich sie rein weiss und krystallinisch erhielt. Dieselbe erwies sich beim Erhitzen als vollständig flüchtig, und zwar ohne Verkohlung, und ich erkannte in ihr schwefelsaures Ammoniak.

Die Substanz wurde bei normaler Temperatur im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zeigte dann bei einer Stickstoffbestimmung folgendes Resultat:

0,1078 g Substanz = 21,5 ccm N (27°; 748,0 mm)

Für die Formel $(NH_4)_2SO_4$

berechnet N 21,22%, gefunden N 21,30%.

Das Filtrat vom schwefelsauren Ammoniak hinterliess nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade einen dunklen Syrup, der ammoniakalische Silberlösung kräftig reduzierte, und beim Abkühlen teilweise krystallinisch erstarrte. Da ich Abspaltung von Ammoniumsulfat festgestellt hatte, so lag die Annahme nahe, dass als zweiter Bestandteil der Substanz das Glyoxal anzusehen sei und ich führte darum die nachstehenden Versuche aus: 0,5 g des Sulfates wurden mit 6,0 ccm Wasser übergossen, die kalte Lösung reagierte auf Lackmus schwach sauer, auf Methylorange neutral. Das Salz löste sich schon beim gelinden Erwärmen auf. Die Lösung war zunächst fast farblos, aber schon nach kurzem Kochen färbte sie sich licht gelbbraun und nahm auf Methylorange saure Reaction an. Nach 5 Minuten wurde die

lichtbraune Flüssigkeit von einer ganz geringen Trübung abfiltriert und abgekühlt. Die saure Reaction auf Methylorange verschwand schon durch einige Tropfen sehr verdünnten Ammoniaks, rührte also nur von einem ganz geringen Säureüberschuss her. Es wurde nun sofort wieder ein Tropfen Essigsäure zugegeben und die Flüssigkeit mit einer Lösung von 0,6 g Phenylhydrazin in 3,0 ccm Wasser und der nötigen Menge verdünnter Essigsäure versetzt. Es schied sich sofort eine gelbe ölige Fällung ab, die sich nach ganz kurzer Zeit zu Flocken zusammensetzte. Nach dem Absetzen wurde das Osazon abgesaugt, zuerst mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure und hierauf mit Wasser gewaschen. Die im Vacuum getrocknete Substanz wog 0,48 g (berechnet 0,629). Bei längerem Stehen schieden sich aus der mit noch einigen Tropfen Phenylhydrazin versetzten Mutterlauge noch geringe Mengen einer schmutzig gelben Masse ab. Das erhaltene Produkt wurde durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure zeigte es den Smp. 167—168°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,106 g Substanz: 22,6 ccm N (25°, 746,0 mm)

für die Formel des Glyosazons $\begin{matrix} C_6H_5NH.N:CH \\ | \\ C_6H_5HN.N:CH \end{matrix}$

berechnet N 23,52% gefunden N 23,33%.

Um die Identität des einen Spaltungsproduktes des aus dem Glyoxim erhaltenen Körpers mit

Glyoxal sicher nachzuweisen, führte ich noch nachstehende in Beilsteins Handwörterbuch der organ. Chemie I. 966 angegebenen Reaktionen auf Glyoxal aus und benützte zum Vergleich diejenigen Reactionen, welche ein aus Baryumglyoxalsulfit durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Eindampfen des Destillates im Vacuum erhaltenes Präparat gab. Das Verhalten beider Körper war durchaus das nämliche.

1. Beim Versetzen der gekochten wässrigen Lösung der Substanz mit etwas Cyankali entstand bei schwachem Erwärmen eine rubinrote Färbung (Lubawin).

2. Wurde eine geringe Menge der wässrigen Lösung (auch der nicht gekochten) zu einer schwachen wässrigen Benzidinlösung hinzugegeben, so entstand ein dunkelgelb gefärbter Niederschlag, der sich nach dem Abfiltrieren und Waschen in konz. Schwefelsäure mit schön tiefblauer Farbe auflöste.

3. Fuchsinschweflige Säure wurde durch die gekochte und wieder erkaltete wässrige Lösung rasch schön violettrot gefärbt, während bei einem nicht gekochten Teil derselben wässrigen Lösung durch das gleiche Reagens eine etwas schwächere Färbung hervorgerufen wurde. Es scheint demnach als würde die Substanz schon durch Auflösen in kaltem Wasser teilweise zerlegt und als würde diese Spaltung durch Erhitzen der Lösung vervollständigt.

Nachdem nun durch die vorstehenden Versuche Glyoxal und Ammoniumsulfat als Spaltungsprodukte des Körpers nachgewiesen waren und die Analyse

auch die Mengenverhältnisse derselben ergeben hatte, versuchte ich die beschriebene Substanz durch Synthese zu erhalten, obwohl bei der labilen Beschaffenheit des Produktes kaum eine Aussicht dafür vorhanden war.

Zu diesem Zwecke löste ich 0,6 g Glyoxal, welche mit Hilfe der bereits erwähnten Methode dargestellt worden waren in der nötigen Menge Wasser auf und fügte eine kaltgesättigte wässrige Lösung von 1,3 g Ammoniumsulfat hinzu. Auch nach längerem Stehen in Eis konnte keine Ausscheidung beobachtet werden. Beim Verdunsten des Wassers im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb ein gelblicher teilweise krystallisierender Syrup, der offenbar ein Gemisch von Glyoxal mit grossen Ammoniumsulfatkrystallen war.

Auch als ich 0,6 g Glyoxal in der nötigen Menge 60% Schwefelsäure (5,4 g) löste, also in der nämlichen Säure, welche auch bei der Reduction Verwendung gefunden hatte, und dazu 1,3 g fein zerriebenes Ammonsulfat gab, konnte ich nur eine klare Lösung und auch bei längerem Stehen der letzteren in Eis keinen Niederschlag erhalten.

Es blieb nun noch die Möglichkeit übrig, dass das untersuchte Produkt gar nicht das Reductionsprodukt von Glyoxim war, sondern das eines durch Zersetzung von Glyoxim durch die Schwefelsäure entstandenen Körpers. Zur Entscheidung dieser Frage wurde 1,0 g Glyoxim in 60% Schwefelsäure zu 10,0 ccm gelöst und die Lösung 3 1/2 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überassen. Nach dieser Zeit ohne Verdünnung ausge-

äthert, lieferte sie 0,55 g einer rein weissen Substanz, welche nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser den scharfen Smp. 174° zeigte, während das Ausgangsprodukt bei 173° schmolz. Das Glyoxal muss also wohl als ziemlich säurebeständig angesehen werden.

Schliesslich versuchte ich noch das Reductionsprodukt in's salzsaure Salz zu überführen. Zu diesem Zwecke wog ich mir eine beliebige Menge der Substanz ab, nämlich 1,186 g und versetzte sie mit einer Lösung der berechneten Menge Chlorbaryum 1,522 g in 4,0 g Wasser. Das Gemisch wurde sodann eine Stunde lang im Schüttelapparat in ständiger Bewegung erhalten und nach dem Absetzen des Baryumsulfats scharf abgesaugt. Beim Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum hinterliess das farblose Filtrat, einen z. T. krystallisierenden Syrup. Von diesem saugte ich sodann ab und wusch das Salz mit einigen Tropfen Eiswasser nach. Nach dem Trocknen im Vacuum gab eine mit einer Probe davon ausgeführte Stickstoffbestimmung folgendes Resultat:

0,0546 g Substanz: 12,7 ccm N (26° 748 mm) für die Formel

NH_4Cl berechnet N 26,17 % gefunden N 25.4 %.

Für die Formel des β-Aethylendihydroxylaminchlorhydrates $C_2H_{10}N_2O_2Cl_2$ berechnet N 16,96 %.

Danach wäre das Salz auch zum grössten Teil nur als Salmiak zu betrachten.

Da ich in der Litteratur[1]) ein Verfahren von *Luxmoore* zur Darstellung von α-Aethylendihydro-

[1]) Journ. Soc. 68. 1018.

xylamin vorfand, so wandte ich dasselbe an, um mein Reduktionsprodukt mit diesem Körper zu vergleichen. Zur Darstellung des Präparates löste ich 20,0 g salzsaures Hydroxylamin in der nötigen Menge trocknen Methylalkohols auf und setzte etwas weniger als die berechnete Menge Natriummethylat (6,3 g anstatt 6,6 g Natrium in Methylalkohol gelöst) hinzu, filtrierte vom abgeschiedenen Kochsalz ab und kochte nach Zusatz von 27,0 g Aethylenbromid 6 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert und hinterliess einen syrupartigen gelblichen Rückstand, welcher beim Reiben mit einem Glasstab zu einer teigigen Masse erstarrte. Aus dieser resultierte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Waschen mit Alkohol und Aether ein reinweisses Salz, dasselbe zeigte jedoch keine von den Reactionen, welche ich für den oben besprochenen Körper aus Glyoxim angeführt habe, hatte aber eine auffallend starke reduzierende Wirkung gegenüber Fehling'scher Lösung. *Luxmoore* führt dieselbe auf eine Spur von Hydroxylamin zurück, welche dem Präparat noch anhaften sollte, doch dafür schien die Wirkung zu gross. Ich habe daher den Grad dieser Eigenschaft titrimetrisch bestimmt und dabei nachstehendes Resultat erhalten: 0,6936 g Substanz (Vacuumtrocken) zu 100,0 ccm Wasser gelöst, wurden in Portionen von 15,0 ccm mit einer alkalischen Kupferlösung (8,7622 g Cu pro 1000,0 ccm) versetzt, solange noch eine Entfärbung derselben eintrat. Dazu waren je 17,6 ccm Lösung nötig.

Das würde einen Gehalt an NH_2OH von 38,8 % entsprechen. Da sich jenes Salz auch beim Erhitzen ganz ähnlich wie Hydroxylaminchlorhydrat verhielt, so nehme ich an, dass es in der That zum Teil aus Hydroxylaminsalz bestand. *Luxmoore* hat den Bromgehalt seines Produktes auf die erwartete Formel stimmend gefunden. Die von mir ausgeführte Halogenbestimmung ergab jedoch nur 54,9 % Brom, während die Formel $C_2H_{10}N_2O_2Br_2$ 63,0 % Brom verlangt. Es liess sich aber leicht nachweisen, dass das Produkt neben Br Cl enthielt, so dass jene Zahl keinen Anhaltspunkt für die Deutung des Produktes geben kann. Jedenfalls scheint es mit dem aus Glyoxim gewonnenen Körper nichts gemein zu haben.

Untersuchung der leichtlöslichen Produkte der Reduction des Glyoxims. Die von dem oben besprochenen Körper abgesaugte Reductionsflüssigkeit war klar und gelblich gefärbt. Sie wurde mit Natronlauge übersättigt und bei vorgelegtem Kühler über freier Flamme destilliert, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagierte. Dasselbe roch deutlich ammoniakalisch und wurde nach dem Neutralisieren mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die Flüssigkeit hinterliess 5,0 g einer stark gefärbten Salzmasse. Da in derselben ein Gemisch von Salmiak und Aethylendiaminchlorhydrat vermutet wurde, so wurde das Gemisch mit heissem Alkohol extrahiert, wobei ein Teil der färbenden Substanz in Lösung ging.

Das zurückgebliebene Salz war auch nach dieser Behandlung sehr unrein und wurde darum nach dem Auflösen in Wasser durch Tierkohle entfärbt

und filtriert. Die farblose Lösung hinterliess beim Eindampfen im Vacuum 4,0 g eines rein weissen Körpers. Derselbe war beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne Verkohlung vollständig flüchtig und entwickelte mit Alkali starken Ammoniakgeruch, die in einer Probe des Salzes ausgeführte Chlorbestimmung liess dasselbe als reinen Salmiak erkennen:

0.3924 g Substanz = 0,08701 g Cl

gefunden Cl: 66,26% für NH_4Cl berechnet 66,35%

für $\begin{matrix} CH_2NH_2HCl \\ | \\ CH_2NH_2HCl \end{matrix}$ „ 53,38%

Danach war also Aethylendiamin als Reductionsprodukt nicht nachweisbar.

Nach diesem unerwarteten Verlauf der Reduktion von Glyoxim schien es von Interesse, zu erfahren, ob auch die Homologen dieses Körpers ein ähnliches Verhalten bei der Elektrolyse zeigten. Es wurde darum das Methylglyoxim unter den nämlichen Bedingungen wie das Glyoxim reduciert.

Reduktion von Methyloxim.

Präparierte Bleikathode, Anfangskoncentration 100; 60% Schwefelsäure; Stromkoncentration 120 Amp., Kathode 10 qdm pro l. Anfängliche Stromausbeute 100% Temperatur — 5^0 bis $+ 3^0$. Versuchsdauer 4 Stunden und 45 Minuten, Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz 8250 ccm.; Für die Gleichung

$$CH_3—C:NOH—CH:NOH + 8\,H = CH_3—CHNH_2—CH_2NH_2 + 2\,H_2O$$

berechnen sich 8761,0 ccm H.

Die Reduktionsflüssigkeit war klar und farblos, sie zeigte keinerlei Abscheidung. Nach dem Ver-

dünnen mit wenig Wasser wurde sie mit 35,0 Baryumcarbonat versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem die Einwirkung beendigt war, wurde die noch saure Lösung abgesaugt und mit Aetzbaryt versetzt, bis sie nur noch schwach auf Methylorange reagierte. Nachdem hierauf durch Umsetzung mit Chlorbaryum noch die gebundene Schwefelsäure entfernt war wurde das klare Filtrat im Vaccum eingedampft. Der Rückstand war etwas gefärbt, krystallinisch und wog 1,5 g. Er wurde mit 5,0 g warmem absolutem Alkohol extrahiert, vom ungelösten Salz abgesaugt und dieses schliesslich durch Nachwaschen mit wenig Alkohol rein weiss erhalten. Es wog 0,6 g und erwies sich als reiner Salmiak.

Die alkoholische Lösung hinterliess beim Eindampfen im Vacuum einen in der Kälte erstarrten Syrup. Derselbe wurde mit Aetzkali bei 150° aus dem Oelbade destilliert und gab beim Zusatz des Kalis zunächst eine kräftige Ammoniakentwicklung. In der Vorlage wurden 0,3 g einer schwach gelblichen Flüssigkeit aufgefangen, welche immer noch etwas ammoniakalisch roch und mit gepulvertem Aetzkali zum Trocknen versetzt wurde. Nach 24 Stunden wurde das Gemisch mit Aether extrahiert und über das klare Filtrat trocknes Salzsäuregas geleitet. Die Lösung trübte sich dabei etwas, gab aber keinen Niederschlag. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde der sehr geringe krystallinische und zerfliessliche Rückstand mit sehr wenig Wasser aufgelöst und mit Platinchloridlösung versetzt. Es

erfolgte auch bei längerem Stehen und auch nach Alkoholzusatz keinerlei Abscheidung.

Propylendiamin konnte also als Reductionsprodukt nicht nachgewiesen werden.

Reduction von Acetylacetondioxim.

Bemerkung zur Darstellung von Acetylacetondioxim: Die von *Harries* und *Haga*[1]) angegebene Vorschrift zur Darstellung von Acetylacetondioxim lieferte dieses Präparat in sehr befriedigender Ausbeute. Es zeigte sich aber in mehreren Fällen, dass das gewonnene Dioxim einen zu niedrigen Schmelzpunkt hatte. Derselbe liess sich durch Umkrystallisieren nur dann auf 150° erhöhen, wenn kleinere Portionen der heiss gelösten Substanz sehr rasch abgekühlt wurden. In einem Falle zeigte das direkt aus der Mutterlauge abgeschiedene rein weisse Produkt nach dem Nachwaschen mit Wasser und Trocknen zwischen Papier den richtigen Schmelzpunkt. Wurde aber die ganze etwa 42,0 g betragende Menge in möglichst wenig Wasser heiss gelöst und dann abgekühlt, so zeigte der ursprünglich vollkommen geruchlose Körper den penetranten charakteristischen Geruch vom Anhydrid des Monoxims und schmolz nun umscharf zwischen 130—140°. Wurde nun eine Probe davon einige Zeit auf einer Temperatur von 135° erhalten, so verstärkte sich ihr Geruch ganz wesentlich und ihr Schmelzpunkt sank schliesslich bis unterhalb 70°. Beim Erkalten bildete sie dann einen zähen schwach gelblichen Syrup, der beim

[1]) Ber. XXXII [1]) 1192.

Reiben mit einem Glasstab unter schwacher Erwärmung krystallinisch erstarrte.

Eine damit ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1296 g Substanz (Smp. 70 - 75°) 21,6 ccm N (15° 742,9 mm)

für die Formel des Dioxims von Acetylaceton $C_5H_{10}N_2O_2$ berechnet N 21,53 % gefunden N 19,05 %

Wurde nun aber das nämliche Produkt (Smp. 70—75°) einige Stunden lang auf 80° erhalten, so zeigte es sich nach dieser Zeit trotz der über seinem anfänglichen Schmelzpunkt liegenden Temperatur erstarrt, geruchlos und vom Schmp. 150,0°. Eine nun wiederum darin ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab jetzt auch die richtige Zusammensetzung.

0,091 g Substanz = 17,0 ccm N (18°, 754,0 mm).

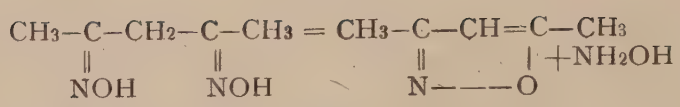
Für die Formel $C_5H_{10}N_2O_2$

berechnet: N 21,53 %, gefunden: N 21,40 %.

Dieses Verhalten ist wie folgt zu erklären:

Der Schmelzpunkt von Acetylacetondioxim kann durch ganz geringe Beimengung des Anhydrits von Monoxim stark herabgedrückt werden. Diese spurenweiee Bildung von Monoxim erfolgt mitunter auch dann, wenn man die von *Harries* und *Haga* angegebene Vorsicht gebraucht das Acetylaceton zu einem Ueberschuss von Hydroxylamin zu geben.

Aber auch das fertig gebildete Dioxim geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Hydroxylamin in das Anhydrit des Monoxins über nach der Gleichung:



Beweis dafür ist folgender Versuch:

Einige Gramm des Dioxims vom richtigen Schmelzpunkt wurden in einem Fraktionskolben im Schwefelsäurebade auf 140° erwärmt. Nach etwa 40 Minuten begann die Masse allmählich zu schmelzen und kam bald in's Sieden, zwischen 139 und 141° ging ein farbloses Destillat über, welches sich nach allen Eigenschaften, vor allem Siedepunkt 140° und heftigen Geruch als das Anhydrit das Monoxims erwies.

0,176 g Substanz: 0,1152 g H_2O und 0,3978 CO_2.

gefunden C 61,64 % H 7,27 %

berechnet C 61,90 % H 7,21 % für die Formel C_5H_7NO.

Stickstoffbestimmung: 0,1838 g Substanz: 23,5 ccm N (18,5°, 735,0 mm)

gefunden 14,31 % N berechnet N 14,43 %.

Im Fraktionsgefäss blieb eine geringe Menge braunes Harz zurück.

Als das einfachste Mittel um das Dioxim vom Monoxim zu befreien, hat sich in allen Fällen längeres Trocknen desselben bei 80° bewährt, wobei diese Verunreinigung offenbar verdunstet. Das Präparat färbt sich dabei an der Oberfläche etwas gelblich, was man durch Zudecken mit einem feindurchlöcherten Stück Filtrierpapier während des Trocknens auf ein Minimum beschränken kann.

Acetylacetendioxim löst sich in 30 % Schwefelsäure in der Kälte beim Umschütteln leicht auf, so dass es auch in der Concentration 200 reduziert

werden kann. Aus technischen Gründen, vor allem wegen der kürzeren Versuchsdauer wurden die Versuche im offenen Apparat nur in der Concentration 100 ausgeführt.

1. Versuch im geschlossenen Apparat. Präparierte Bleikathode. Anfangskoncentration 100,0 g pro l 30 % Schwefelsäure; Stromkoncentration 120 Amp. Kathodenfläche 10 qdm pro l. Versuchsdauer 2 Stunden 40 Minuten. Temperatur — 7 bis 0°. Anfängliche Stromausbeute 91,5 % Wasserstoffverbrauch pro 10,0 g Substanz 5200,0 ccm, während die Gleichung

$$CH_3-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH_3 + 8\,H = CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_3 + 2H_2O$$

6873,0 ccm erfordert, also rund 6,0 Atome statt 8 Atomen pro Molekül.

2. Bedingungen wie oben, aber Concentration 200 g pro l. Anfängliche Stromausbeute 95,5 %, Temperatur — 5 bis — 1°, Wasserstoffverbrauch pro 10,0 g 5155 ccm oder 6 Atome. Versuchsdauer 5 Stunden 15 Minuten. Während die Curve zu 1. sehr regelmässig verläuft, also anfangs eine bedeutende Höhe erreicht und nach etwa 30 Minuten ziemlich steil abfällt, zeigt sich bei der Concentration 200 anfangs das gleiche Bild, später aber treten Sprünge auf, welche dadurch bewirkt wurden, dass das abgeschiedene Reductionsprodukt allmählich die Electrode inkrustierte.

Versuch im offenen Apparat A 35,0 g Acetylacetondioxim mit 30% Schwefelsäure zu 350,0 ccm gelöst, wurden mit 41,5 Amp. im offenen Bleibecher wie bei den früheren Versuchen reduciert, wobei durch Kühlung mit Kältemischung und durch die Anode fliessende gekühlte Salzlösung die Temperatur auf $2-5^0$ erhalten wurde. Die farblose Reductionsflüssigkeit wurde mit 200,0 g Baryumcarbonat versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Reaction beendet war. Die noch deutlich auf Methylorange reagierende Lösung saugte ich sodann scharf ab, wusch mit heissem Wasser nach und versetzte das Filtrat mit wässriger Baryumhydratlösung, bis es eben nicht mehr auf Methylorange, wohl aber deutlich sauer auf Lackmus reagierte. Das klare Filtrat wurde sodann unter vermindertem Druck bei etwa 60^0 zur Trockne verdampft, und hinterliess ca 48,0 g einer gelblich gefärbten Salzmasse. Dieselbe wurde in wenig heissem Wasser gelöst und langsam wieder erkalten gelassen. Es schieden sich dabei schöne farblose Prismen ab, die ich von der Mutterlauge absaugte, mit wenig kaltem Wasser nach wusch und nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser zwischen Papier trocknete. Der so erhaltene Körper war ein Sulfat.

Base.

Zur Isolierung der Base gab ich 8,0 g des durch Umkrystallisieren gereinigten Sulfates in einen Fraktionskolben und löste es in der gleichen Wassermenge durch Erwärmen auf. Nach dem Erkalten fügte ich unter guter Kühlung allmählich 24,0 g gepulvertes Kali hinzu und erwärmte den

Kolben im Schwefelsäurebade. Die Temperatur im Kolben stieg anfangs auf 120°, schliesslich bis 130° und es distillierte dabei eine farblose Flüssigkeit über. Als das Thermometer nur noch 105° anzeigte, wurde der Versuch abgebrochen, weil jetzt nur noch Wasser überging. Das Destillat versetzte ich in einem kleinen Scheidetrichter solange mit kleinen Stücken festen Kalis, bis davon nichts mehr in Lösung ging. Dabei schied sich die Base als farblose Schicht über der Lauge ab und konnte durch Ablaufenlassen der letzteren davon getrennt werden. Hierauf wurde das zurückgebliebene Produkt möglichst vollständig in einen Fractionskolben gegossen, mit einigen Stücken Baryumoxyd versetzt und als am nächsten Tage noch einige nicht zerfallene Brocken darin lagen, in einem Vacuum von 20 mm davon abdestilliert. Die ganze Menge ging zwischen 45—48° über. Bei einer darauf ausgeführten nochmaligen Destillation unter einem Druck von 759,0 mm ging die Flüssigkeit zwischen 134 und 146° über. Die aus 8,0 g Sulfat erhaltene Menge der Base betrug 2,5 g. Der so gewonnene Körper erwies sich als ein 3,5 Dimethylpyrazolidin.

0,2814 g Substanz: 0,6164 g CO_2; 0,2986 H_2O

0,108 g Substanz: 26,75 ccm N (18°, 743 mm)

$C_5H_{12}N_2$ berechnet C 60,0 % H 12,0 % N 28,0 %

gefunden C 59,74 % H 11,79 % N 27,95 %

Dieses bisher unbekannte Pyrozolidinderivat zeigt folgende Eigenschaften:

Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von der Consistenz eines dünnflüssigen Oeles und besitzt schwach ammoniakalischen Geruch.

Es reagiert sowohl auf Lackmus wie auf Curcuma alkalisch und bildet bei Annäherung von flüchtigen Säuren dichte Nebel.

Die Base zieht an der Luft begierig Kohlensäure an, und erstarrt damit zu einem festen Salz, welches beim Erhitzen ohne zu schmelzen flüchtig ist.

Die wässrige Lösung reduziert Fehling'sche Lösung nicht in der Kälte, wohl aber sehr kräftig beim Erhitzen unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul.

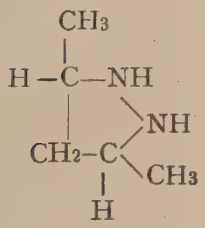
Aus Silbernitrat wird dadurch sehr rasch Silber abgeschieden unter Bildung eines schönen vollkommenen Spiegels.

Mit Eisenchlorid entsteht ein brauner Niederschlag. Kupfersulfat wird von der Base nicht gefällt, sondern wird durch geringe Mengen derselben tiefblau, durch grössere aber schön violett gefärbt. Diese violette Lösung verliert beim Kochen ihre Farbe fast ganz, wobei zugleich ein heftiger narkotischer Geruch auftritt.

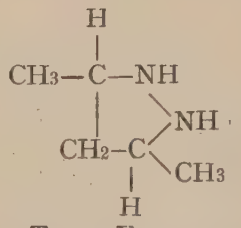
Die trockne ätherische Lösung der Base wirkt auf HgO nur langsam ein, rasch erfolgt die Reduction des Oxydes aber bei Zugabe von etwas Wasser, immerhin wirkte eine sehr verdünnte wässrige Lösung der Base erst beim schwachen Erwärmen reducierend ein.

Kaliumpermanganatlösung wird durch das Dimethylpyrazolidin rasch entfärbt und aus einer Lösung von Eisenchlorid und Ferricyankali sofort Berlinerblau gefällt. Aus Quecksilberchloridlösung wird Calomel niedergeschlagen.

In Eiskochsalzgemisch erstarrt die Base krystallinisch. Um den Schmelzpunkt der Base zu bestimmen, wurde sie in einem kleinen Reagensglase mit luftdicht eingesetztem Thermometer, dessen Kugel ganz von der Flüssigkeit umspült war, in einer Kältemischung abgekühlt. Als die Temperatur von — 10° erreicht war, trat Erstarren ein, und das Thermometer stieg auf — 7°, wo es längere Zeit stehen blieb, um dann ziemlich rasch, (während fortwährend umgeschwenkt und das Thermometer bewegt wurde) wieder auf — 10° herunter zu gehen, und dann bis zum Schlusse des Erstarrens langsam bis auf — 11° zu fallen. Beim Wiederschmelzen blieb die Temperatur zunächst wieder längere Zeit auf — 10°, und stieg dann ziemlich rasch, ohne dass mit Sicherheit ein weiterer fixer Punkt bestimmt wurde. Offenbar war der besprochene Körper nach seinem Siedepunkt und Gefrierpunkt zu schliessen ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen stereoisomeren Dimethylpyrazolidine von den Formeln:



Cis Form



Trans Form.

Bei einer andern genau wie der beschriebenen durchgeführten Reduction von 35,0 g Acetylacetondioxim erhielt ich ca 24,0 g Pyrazolidinsulfat und aus 15,0 g davon vermittelst der bereits bekannten

Methode ca 5,0 g wasserfreies Dimethylpyrazolidin. Dieses Mal scheint aber nur das eine isomere entstanden zu sein, denn sowohl der Siedepunkt, wie der Gefrierpunkt konnte scharf bestimmt werden. Die gewonnene Base destillierte unter einem Druck von 13,5 mm bei 40—41° und unter 746,0 mm Druck bei 141—143° (Faden ganz in Dampf. Den Erstarrungspunkt fand ich bei der nämlichen Versuchsanordnung wie das vorige Mal zwischen — 6 und — 7°, den Schmelzpunkt zwischen — 7 und — 5°. Das Dimethylpyrazolidin ist eine zweisäurige Base, deren Salze auf Lackmus sauer reagieren. Das schwefelsaure Salz ist sehr luftbeständig, es oxydiert sich an der Luft und auch beim Schütteln der wässrigen Lösung mit Sauerstoff nur sehr langsam und sehr unvollständig, etwas empfindlicher ist das salzsaure Salz.

Das wie oben beschrieben erhaltene Sulfat reagierte deutlich sauer auf Lackmus, spurenweise auch auf Methylorange.

Es löst sich in der gleichen Menge heissen Wassers und in der dreifachen Menge Wasser von gewöhnlicher Temperatur farblos auf.

Beim Erhitzen verkohlt es ohne zu schmelzen gegen 230°. Die wässrige Lösung trübt sich beim Uebersättigen mit Alkali unter Abscheidung eines Oeles.

Sie reduciert Fehling'sche Lösung nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul.

Mit einer klaren wässrigen Benzaldehydlösung entsteht eine weisse ölige Abscheidung,

welche weder beim Reiben noch beim Stehenlassen krystallinisch erstarrt. Beim Versetzen mit einem Tropfen Eisenchlorid-Lösung tritt in der wässrigen Lösung des Sulfates langsam eine sich schliesslich zu rubinrot verstärkende Färbung auf. Beim Erwärmen tritt diese Reaction sofort ein.

Beim Zusatz von Natriumnitrit tritt unter lebhafter Gasentwicklung Gelbfärbung ein. Beim Erwärmen verstärkt sich die Reaction, während zugleich Dunkelfärbung und ein heftiger eigentümlicher Geruch wahrnehmbar werden.

Das zweimal aus viel Wasser umkrystallisierte und zwischen Papier getrocknete Sulfat lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,4566 g Substanz (bei 110°): 0,0712 g Verlust.

$C_5H_{12}N_2H_2SO_4 + 2\ H_2O$ berechnet H_2O: 15,38 %

gefunden 15,59 %.

Der Körper enthält also 2 Moleküle Crystallwasser.

Wasserfreie Substanz.

0,3498 g Substanz: 42,7 ccm N (18,5°; 756,0 mm)

für $C_5H_{12}N_2H_2SO_4$ ber.: N 14,14 % gef. N 14,00 %

0,537 g Substanz: 0,6298 g $BaSO_4$

$C_5H_{12}N_2H_2SO_4$ ber. 49,49 % gef: 49,32 %.

Nitrat.

Beim Versetzen der wässrigen Lösung der Base mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure und Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb ein weisses Salz. Dasselbe war sehr leicht löslich in Wasser, schwer dagegen in Alkohol. Es wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte durch langsames Erkalten der heissen alkoholischen Lösung ausgeschieden, unter

dem Mikroskop betrachtet zwei Krystallformen, lange Nadeln und kompakte Körner mit gut ausgebildeten Flächen. Ob diese verschiedenen Krystallformen den verschiedenen Pyrazolidinen angehören, oder ob ein's davon Pyrazolinnitrat war, liess sich nicht entscheiden. Das Salz schmolz gegen 170° unter Zersetzung.

Chlorhydrat.

Versetzt man die wässrige Lösung des Sulfates mit der berechneten Menge Baryumchlorid, so hinterbleibt beim Eindampfen des Filtrates im Vacuum das salzsaure Salz in schönen weissen Prismen, welche mitunter in charakteristischer Weise tannenbaumartig zusammengefügt sind. Dieselben sind sehr löslich in Wasser und wasserhaltigem Alkohol, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Die concentrierte wässrige Lösung gibt mit Platinchloridlösung ein in Wasser relativ leicht lösliches Platindoppelsalz von sehr kleinkörniger Form. Beim Liegen an der Luft färbt sich das Chlorhydrat gelb unter Verbreitung eines Geruches nach Mäusen. Das Salz zersetzt sich gegen 200° ohne zu schmelzen.

0,1808 g Substanz: 0,380 g Ag Cl.

$C_5H_{12}N_2$ 2 HCl ber. Cl 42,19 % gef. Cl 42,11 %.

Pikrat.

Sowohl die Base, wie ihre mineralsauren Salze geben mit überschüssiger Pikrinsäurelösung versetzt eine reichliche Fällung von schön gelber Farbe. Das so entstehende Pikrat ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht dagegen in heissem. Es kann aus letzterem umkrystallisiert worden. Unter dem

Mikroskop scheint es aus sternförmig gruppierten Nädelchen gebildet. Beim Erhitzen verändert es gegen 125° seine Farbe und schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 129 bis 130°.

0,0926 g Substanz: 16,8 ccm N (21°, 746 mm)

$C_5H_{12}N_2$ $[C_6H_2OH(NO_2)_3]_2$

berechnet N 20,07 % gefunden N 20,26 %.

Acetonverbindung.

Uebergiesst man die Base mit einem Ueberschuss von Aceton und überlässt die Lösung kurze Zeit sich selbst, so hinterbleiben beim Verdunsten des Acetons schöne lange nadelförmige farblose Crystalle. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, etwas schwerer in Petroläther und Ligroin. Sie lassen sich aus Petroläther umkrystallisieren und schmelzen bei 68—69°. Der Körper ist durch direkte Addition von je einem Molekül Dimethylpyrazolidin und Aceton entstanden.

$C_5H_{12}N_2C_3H_6O$.

Dieser Zusammensetzung entsprechend sind die meisten Eigenschaften der Base in der Verbindung erhalten geblieben.

Die wässrige Lösung reagiert alkalisch auf Lackmus und Curcuma, mit Säuren entstehen Salze.

Fehling'sche Lösung wird davon beim Erhitzen kräftig reduciert. Die Substanz ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr stark flüchtig.

0,1316 g Substanz: 19,6 ccm N (15°, 756 mm)

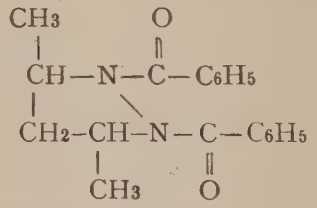
$C_5H_{12}N_2C_3H_6O$ berechnet N 17,71 % gef. N 17,35 %

Benzoylverbindung.

Schüttelt man die konzentrierte wässrige Lösung der Base mit dem doppelten Quantum der für die Dibenzoylverbindung berechneten Menge Benzoylchlorid und fügt allmählich unter kräftigem Schütteln die nötige Menge Kali hinzu, so ballt sich in der Lösung sehr rasch ein gelblicher Niederschlag zusammen. Durch Absaugen Digerieren mit heisser Sodalösung und Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhält man daraus die Benzoylverbindung in Form kleiner weisser Prismen. Der Körper entsteht nach der Gleichung:

$$C_5H_{12}N_2 + 2\,C_6H_5COCl = C_{19}H_{20}N_2O_2 + 2\,HCl.$$

Demnach ist ihm folgende Constitutionsformel zuzuschreiben.



Er ist unlöslich in Wasser schwer löslich in heissem Alkohol. Er schmilzt scharf bei 204,5°. Wegen seiner leichten Darstellbarkeit und seiner sonstigen Eigenschaften scheint dieser Körper zur Erkennung des Dimethylpyrazolidins besonders geeignet.

0,1662 g Substanz: 13,00 ccm N (18°, 755 mm)
$C_5H_{10}N_2(C_6H_5CO)_2$ berechnet N 9,09 % gef. N 8,97 %.

Da zu erwarten stand, dass das erhaltene Dimethylpyrazolidin sich durch geeignete Oxydation in das entsprechende Pyrazolin resp. Dimethylpy-

razol überführen lassen würde, so führte ich folgende dahin gehende Versuche damit aus.

1,1318 g des bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Sulfates wurden in 2,0 ccm warmen Wassers gelöst, und nach raschem Abkühlen mit einer Lösung von 1,9430 $AgNO_3$ in wenig Wasser, versetzt und dann die zur Ueberführung des Silbernitrates in Ag_2O nötige Menge Natronhydrat, nämlich 0,4571 g in 3 ccm Wasser gelöst hinzugegeben. Es trat schwache Erwärmung ein unter gleichzeitiger Abscheidung eines schönen Silberspiegels. Zugleich wurde der schon bei früheren Reactionen beobachtete charakteristische Geruch wahrnehmbar. Nachdem weitere 17,0 g gepulvertes Kali unter guter Kühlung hinzugefügt waren, wurde der Geruch schwächer, und verlor sich beim Erwärmen des Gemisches im Vacuum auf 100° fast ganz, ohne dass etwas überdestillierte. Ich liess darum erkalten und extrahierte die etwas verdünnte und vom ausgeschiedenen Silber abfiltrierte Lösung und ebenso den Niederschlag wiederholt mit kleinen Mengen Aether. Die mit Kali getrocknete ätherische Lösung hinterliess beim Verdampfen des Aethers eine geringe Menge dunkel gefärbtes Oel, aus dem sich beim Abkühlen Kryställchen abschieden. Dieser Rückstand war in Wasser löslich und gab mit viel Pikrinsäurelösung ein teils öliges, nachträglich aber erstarrtes, teils von vornherein krystallinisches Pikrat. Dasselbe begann beim Erhitzen gegen 159° zu sintern und schmolz bei 164—165°. Für Dimethylparazolpikrat ist der Smp. 166 - 167° in der Litteratur angegeben.

Es war nach diesem Resultat wahrscheinlich, dass das gesuchte Oxydationsprodukt durch das überschüssige Kali, oder auch durch Einwirkung des salpetersauren Salzes erst zerstört worden war. Um diese beiden Möglichkeiten auszuschliessen, wurde die zur Darstellung von 1 Molekül Silberoxyd pro 1 Molekül Dimethylpyrazolidinsulfat nötige Menge fein verteilten Silbersulfates mit der berechneten Menge in Wasser gelösten Baryumhydroxyds versetzt und die wässrige Lösung des Pyrazolidinsulfates auf einmal hinzugegossen. Die Reaction trat erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Silberabscheidung ein. Nachdem dieses 40 Minuten lang fortgesetzt worden war, wurde abgesaugt, Silberspuren, die in Lösung gegangen waren, durch Schwefelwasserstoff entfernt, dieser durch schwaches Erwärmen und Erkaltenlassen im Vacuum beseitigt und nun das Filtrat im Vacuum eingetrocknet. Es hinterblieb ein weisses Salz, wovon beim Digerieren mit heissem Alkohol nur sehr wenig in Lösung ging und beim Verdunsten des Alkohols als brauner Syrup zurückblieb, während der ungelöste Teil aus 0.35 g Ammoniumsulfat bestand. Es hatte also auch hierbei eine tiefergreifende Reaction stattgefunden, wahrscheinlich unter Sprengung des Ringes.

Nach diesen Misserfolgen versuchte ich noch mit Hilfe von Brom meinen Zweck zu erreichen.

1.492 g wasserfreies Dimethylpyrazolidinsulfat mit 10.0 ccm Chloroform übergossen, wurden allmählich mit einer Lösung von 2.4112 g Brom in 25.0 ccm Chloroform versetzt. Es fand keine sichtbare Einwirkung statt, selbst dann nicht, wenn

das Gemisch unter häufigem Umschütteln 5 Stunden stehen blieb. Die abfiltrierte Substanz war nur ganz oberflächlich gelb gefärbt und wurde nach mehrmaligem Waschen mit Chloroform wieder rein weiss erhalten. Auch die reducierende Wirkung gegenüber Fehling'scher Lösung war ungeschwächt geblieben. Wurde nun die wässrige Lösung des Sulfates mit einer ebensolchen Brom Bromkalilösung versetzt, bis die letztere nicht mehr entfärbt wurde, so schied sich ein gelbliches Oel am Boden des Gefässes ab. Dieses nahm ich mit Aether auf, trocknete die Lösung mit Kaliumcarbonat und erhielt nach dem Verdampfen des Aethers 0,57 g eines gelblichen sehr scharf riechenden Oeles aus 1,13 g wasserfreiem Sulfat. Beim Versuch aus diesem in alkoholischer Lösung durch Natriumalkoholat das Brom abzuscheiden, entstand eine missfarbige grauschwarze Flüssigkeit, aus welcher sich kein einheitliches Produkt isolieren liess.

Es lag nun noch die Möglichkeit vor das Dimethylpyrazolidin auf dem Wege der elektrolytischen Reduction von 3,5 Dimethylpyrazol in schwefelsaurer Lösung darzustellen und mit dem beschriebenen Produkt zu identifizieren. Der Verlauf der Reaction nach der Gleichung:

schien sehr wahrscheinlich.

Indes der Versuch lehrte, dass Dimethylpyrazol, wenigstens an Bleikathoden, überhaupt nicht reduciert wird. Aber auch bei der Reduction von Acetylacetondioxim mit Alkohol und Natrium oder mit Natriumamalgam und Essigsäure wird, wie bereits im allgemeinen Teil erwähnt ist, das Dimethylpyrazolidin nicht gebildet. Das Reductionsprodukt aus Natrium und Alkohol wirkt gar nicht, das aus Natriumamalgam und Essigsäure unter schwacher Verfärbung und Trübung auf Fehling'sche Lösung ein.

Trennung von Pyrazolidin und Diamin nachdem die Hauptmenge des Dimethylpyrazolidins durch Auskrystallisation entfernt war, unterzog ich die Mutterlauge davon einer genaueren Untersuchung. Sie hatte lichtbraune Farbe, reagierte deutlich sauer auf Lackmus und wirkte auf Fehlingsche Lösung kräftig reducierend ein. Unter der Voraussetzung, dass die Flüssigkeit vornehmlich 3,5 Diaminopenthansulfat enthalte, und von der Thatsache ausgehend dass die obengenannte Verbindung neutral, das Dimethylpyrazolidinsulfat dagegen deutlich sauer reagiert, versuchte ich eine Trennung dieser beiden Körper zu bewirken.

Zu diesem Zweck neutralisierte ich die syrupartige Mutterlauge mit 33 prozentiger Kalilauge, goss sie dann in einen Fractionskolben mit vorgelegtem Liebig'schen Kühler, fügte noch etwa 2,0 ccm Lauge hinzu und destillierte über freier Flammn evt. unter Erneuerung des verdampften Wassers, bis die im Fractionskolben zurückgebliebene Flüssigkeit wiederum sauer reagierte. Nun wurde

von Neuem ein kleiner Alkaliüberschuss hinzugegeben und zwar jedes Mal je 1 ccm, und diese fractionierte Destillation wiederholt, bis der Rückstand neutral reagierte. Die aufgefangenen Destillate wurden erst dann mit den früheren vereint, wenn der Destillationsrückstand noch sauer reagierte, war das aber nicht mehr der Fall, so wurde das Destillat in den Fractionskolben zurückgegossen, neutralisiert und dieses Mal nur mit der halben Menge Lauge alkalisch gemacht; in dieser Weise fortfahrend konnte ich eine recht gute Trennung beider Körper erreichen.

Die ersten Destillate zeigten die reichliche Abscheidung eines gelben Oeles, welches den charakterirtischen Geruch des Oxydationsproduktes von Dimethylpyrazolidin hatte. Dasselbe konnte durch Ausäthern gesammelt werden, wurde sodann in der ätherischen Lösung mit Kali und nach dem Verdampfen des Aethers mit Baryumoxyd getrocknet und dann schliesslich im Vacuum abdestilliert. Die Flüssigkeit erschien nach mehrfachem Destillieren als blassgelbes Liquidium von stark markotischem Geruch, welches sich an der Luft bald dunkel färbte. Sie wirkte auf Fehling'sche Lösung nicht mehr reducierend ein, und reagierte auf Lackmus und auf Curcuma alkalisch.

Sie zeigte weder bei der Destillation im Vacuum noch bei derjenigen unter gewöhnlichem Druck einen scharfen Siedepunkt sondern ging zwischen 140—190° über. Aus der Analyse liess sich für diese Base keine Formel berechnen, offenbar war sie ein Gemisch von mehreren Oxydationsprodukten, aus

welchem ich auch durch fractionierte Destillation keinen einheitlichen Körper erhalten konnte.

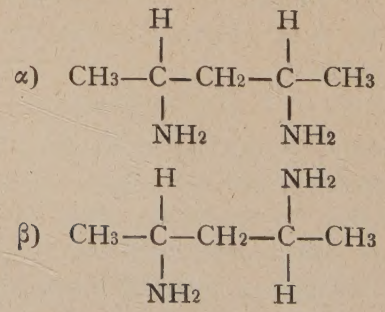
Die im Fractionskolben bei der Trennung zurückgebliebene fast neutrale Flüssigkeit filtrierte ich, dampfte sie auf dem Wasserbade zur Trockne ein, nahm sie in einem passenden Fractionsgefäss wiederum mit wenig heissem Wasser auf und gab nach dem Erkalten unter guter Kühlung ca 25,0 g gepulvertes Kali dazu. Dabei wurde ein sehr starker Ammoniakgeruch wahrnehmbar. Hierauf destillierte ich genau wie beim Pyrazolidin und trocknete das erhaltene Destillat, welches etwas gefärbt war, zuerst mit Kali und dann mit Baryumoxyd. Durch mehr fache Destillation erhielt ich daraus eine farblose schwach ammoniakalisch riechende Base, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferte.

0,1526 g Substanz: 0,3282 g CO_2, 0,1852 g H_2O

$C_5H_{14}N_2$ berechnet: C 58,82 % H 13,72 %

gefunden: C 58,65 % H 13,48 %.

Zur Entscheidung der Frage, ob das vorliegende 3,5 Diaminopeuthan als die α oder β Verbindung anzusehen sei, für welche *Harries* und *Haga* l. c. die beiden folgenden Formeln aufgestellt haben,



stellte ich das Nitrat der Base durch Sättigen des Diamins mit verdünnter Salpetersäure und Verdunstenlassen im Vacuum her und fand nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt davon bei 196°, welchen die genannten Autoren für das stabile oder β Diaminopenthan angeben, während der Schmelzpunkt des labilen Diaminopenthans bei 165° liegt. Die β-Verbindung ist von denselben durch Reduction von Acetylacetondioxim mit Natriumamalgam und Essigsäure dargestellt worden.

Lebenslauf.

Ich, Ferdinand Ephraim Pfeffermann, jüdischer Confession, bin am 26. April 1874 in Ostrowo i. d. Prov. Posen als Sohn des verstorbenen Kaufmannes Moritz Pfeffermann und s. Ehefrau Amalie geboren. Nachdem ich das dortige kgl. Gymnasium bis zur Obersekunde absolviert hatte, wandte ich mich dem Studium der Pharmazie zu und bezog im Sommersemester 1898 die Universität Breslau. Hier hörte ich Vorlesungen der Herrn Prof. Pax und Poleck. Von Ostern 1898 ab studierte ich in Berlin, und besuchte daselbst die Vorlesungen resp. Practica, der Herren Prof. Engler, Garke, Dr. Rosenheim, Thoms und Warburg. Im November 1869 bestand ich die pharmazeut. Staatsprüfung und setzte hiernach mein Studium noch ein Semester lang an derselben Universität fort. Vom April 1900 ab studierte ich in Würzburg Chemie und hörte die Herren Docenten Prof. Hantzsch, Dr. Hauptfleisch, Prof. Kraus, D. Ley, Prof. Medikus, Dr. Reitzenstein, Prof. Tafel, Prof. Wien. Während dieser Zeit führte ich unter freundlicher Unterstützung von Herrn Prof. Tafel die beiliegende Dissertation aus, und bestand am 28. Mai die mündliche Doktorprüfung. Gern erfülle ich hierbei die Pflicht allen meinen verehrten Herrn Lehrern bestens zu danken.